



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>

5 144.70.

as 24.21.10

LANE

MEDICAL



LIBRARY

**JANE LATHROP STANFORD
JEWEL FUND**



ALLE RECHTE VORBEHALTEN.

Copyright, 1910, by Urban & Schwarzenberg, Berlin.

Vorwort.



Die Ergebnisse experimenteller Wissenschaften sind in erster Linie an die Fortschritte auf dem Gebiete der Methodik geknüpft. In besonders klarer Weise kommt dies auf dem Gebiete der Biochemie zum Ausdruck. Die gewaltige Entwicklung dieses Forschungsgebietes in den letzten Jahren ist unmittelbar an die Auffindung neuer und an den Ausbau bereits bekannter Arbeitsmethoden geknüpft. Für viele Forschungsrichtungen stehen mehrere, oft prinzipiell verschiedene Methoden zur Verfügung. Jede einzelne ist oft wieder in mannigfacher Weise modifiziert und bestimmten Einzelfällen angepaßt worden. Die einzelnen Angaben sind in zahlreichen, oft schwer zugänglichen Zeitschriften zerstreut. Tritt der Forschende an eine ihm neue Methode heran, dann bleibt ihm nichts anderes übrig, als zunächst die Literatur mühsam zu sichten und durch eigene, oft ausgedehnte Vorversuche diejenigen Angaben herauszuschälen, die zuverlässig sind und zu einwandfreien Resultaten führen. Noch empfindlicher macht sich das Fehlen einer zuverlässigen Zusammenstellung der wichtigsten Arbeitsmethoden fühlbar, wenn es sich darum handelt, für eine bestimmte Fragestellung die richtige Methode ausfindig zu machen und vor allen Dingen ihre Leistungsfähigkeit zu bemessen. Hier soll das vorliegende Handbuch helfend und orientierend eingreifen.

Das gesteckte Ziel, die wichtigsten und bewährten Methoden der Biochemie zu sammeln, ließ sich auf zwei Arten erreichen. Einmal war es möglich, die gesamten, für jedes einzelne Gebiet bekannten Methoden zusammenzustellen und durch kritische Sichtung diejenigen besonders hervorzuheben, die besondere Vorzüge aufweisen und zuverlässig sind. Diese Art der Bearbeitung hätte den Vorzug der Vollständigkeit gehabt. Es hätte sich jedoch nicht ver-

meiden lassen, daß viele Methoden von Forschern bearbeitet worden wären, die selbst nie Gelegenheit gehabt hatten, diese praktisch kennen zu lernen. Methoden kann jedoch nur jemand wirklich gut und kritisch wiedergeben, der all ihre Einzelheiten in der Praxis kennen gelernt hat und auch als Lehrer die Möglichkeit hatte, die Methoden in Händen anderer zu verfolgen. Oft tauchen Schwierigkeiten auf, die dem Entdecker der Methode ganz verborgen blieben und mancher Punkt, der diesem bei ihrer Schilderung ganz klar und eindeutig erschien, erweist sich bei der praktischen Durchführung als vieldeutig und recht unklar. So glaubte der Herausgeber, lieber auf Vollständigkeit Verzicht leisten und das Hauptgewicht auf Mitarbeiter legen zu sollen, denen die einzelnen Methoden zu verdanken sind, oder die doch durch deren häufige Anwendung eine eingehende Kenntnis auf bestimmten Gebieten sich erworben haben. Es gereicht dem Herausgeber zur großen Freude, daß die Bitte um Mitarbeit einen so großen Erfolg hatte, und daß es möglich war, für fast jedes Gebiet einen Forscher zu gewinnen, der durch seine Persönlichkeit allein schon Gewähr für eine zuverlässige und kritische Bearbeitung gibt.

Das Handbuch gliedert sich in einen allgemeinen und einen speziellen Teil. Der erstere nimmt den ersten Band ein und der letztere wird zwei weitere Bände füllen. Der allgemeine Teil ist absichtlich etwas weiter gefaßt worden, als dem Rahmen eines speziell dem Biochemiker dienenden Werkes zu entsprechen scheint. Es betrifft dies besonders das erste und letzte Kapitel. Diese Erweiterung soll zum Vorneherein dartun, daß die Methoden des physiologischen Chemikers nur in den wenigsten Fällen eigenartige sind. Sie sind vielmehr fast durchweg den benachbarten Wissenschaften, der Chemie und Physik, entnommen und sehr oft nur dem einzelnen Falle angepaßt. Das Forschungsgebiet des physiologischen Chemikers hat sich mehr und mehr erweitert und gleichzeitig kommt immer klarer zum Ausdruck, daß ein erfolgreiches Arbeiten nur auf Grund eingehender Kenntnisse auf dem Gebiete der Methodik der Chemie und Physik möglich ist. Diese Fächer müssen die Grundlage bilden. Der physiologische Chemiker muß die Ergebnisse der exakten Wissenschaften nicht nur verfolgen, sondern auch fortwährend verwerten können. Er muß die Möglichkeit besitzen, vom Chemiker und Physiker ausgearbeitete Methoden zu übernehmen und kritisch zu verwerten. Je inniger die Berührung zwischen den Forschungsgebieten Chemie und Physik einerseits und der physiologischen Chemie andererseits sein wird, um so erfolgreicher wird die Zusammenarbeit werden und um so schönere Früchte wird die ge-

meinsame Arbeit tragen. Es ist nicht die Meinung des Herausgebers, daß der physiologische Chemiker in erster Linie Chemiker oder Physiker sein soll und erst in zweiter Linie Physiologe. Der physiologische Chemiker bedarf in erster Linie eine gründliche physiologische und im weiteren Sinne eine medizinische Schulung. Das physiologische Denken und Fühlen läßt sich nicht im Fluge erlernen, ebenso, wie es nicht möglich ist, sich chemische und physikalische Kenntnisse ohne praktische Arbeit in verwertbarer Weise anzueignen. Der physiologische Chemiker muß in erster Linie Physiologe sein und diejenigen Gebiete, denen er seine Methoden entnimmt und die ihm fortwährend neue Befunde und neue Anregungen zutragen, soweit beherrschen, und zwar vor allen Dingen auch praktisch, daß er ihren Fortschritten folgen und im geeigneten Moment eingreifen kann. Die Chemiker von Fach haben längst aufgehört, hauptsächlich Probleme zu bearbeiten, die technisch von Bedeutung sind. Sie haben sich vielmehr Aufgaben gestellt, die sich eng mit Problemen des physiologischen Chemikers berühren. Es sei an die bahnbrechenden Arbeiten *Emil Fischers* über Purine, Kohlehydrate und Proteine, an diejenigen *Willstätters* über Chlorophyll usw. erinnert. All diese Arbeiten waren fruchtbar für die physiologische Chemie. Mit einem Schlage sind ganze Gebiete erhellt worden. Zahlreiche Fragestellungen schlossen sich an und unzweifelhaft wären die Ergebnisse noch reichhaltiger, wenn die rein chemischen Methoden in manchen Fällen besser beherrscht und mit mehr Kritik angewandt worden wären. Gar oft ist der kühne Flug bestimmter Fragestellungen weit über die Leistungsfähigkeit bestimmter Methoden hinausgegangen. Hier muß eine gründliche Beherrschung der einzelnen Methoden korrigierend eingreifen und vor allem eine Übernahme der klaren, direkten Beweisführung aus den Nachbargebieten.

Wie schon erwähnt, war es nicht die Absicht des Herausgebers, eine möglichst vollständige Sammlung aller bekannten Methoden zu geben. Es sollten im Gegenteil immer nur diejenigen Methoden Aufnahme finden, die sich bewährt haben. Die kritische und auswählende Tätigkeit des Bearbeiters der einzelnen Gebiete soll dem Leser die Arbeit der Sichtung und des eigenen Suchens ersparen. Das Werk soll ihm ein zuverlässiger Führer sein. Ohne Zweifel wird sich beim Gebrauch des Handbuches manche fühlbare Lücke ergeben, und da und dort wird vielleicht die eine oder andere Methode nicht für alle Fälle ausreichen. Der Herausgeber wird jede Anregung nach dieser Richtung mit großem Danke entgegennehmen, und bei genügendem Interesse wird es leicht möglich sein, in einem weiteren

Vorwort.

Bande noch manche Lücke auszufüllen. So ist z. B. die Aufarbeitung von bestimmten Stoffen, wie von Blut, von Milch, von Harn etc., noch zu beschreiben. Vor allen Dingen wäre der Herausgeber allen denen dankbar, welche die Freundlichkeit hätten, ihn auf eigene Methoden und Abänderungen aufmerksam zu machen. Fast jedes Laboratorium besitzt seine Eigenheiten. Irgend ein Kunstgriff erbt sich von Generation zu Generation fort, ohne daß die Außenwelt Kunde davon erhält. Angaben über praktische Apparate, bewährte Einrichtungen usw. sind sehr willkommen.

Endlich sei noch hervorgehoben, daß die Art der Darstellung der Methoden eine rein praktische ist. Die Beschreibungen der einzelnen Methoden sind so gehalten, daß jedermann direkt nach der Vorlage arbeiten kann. Überall kommt eigene Erfahrung zum Ausdruck. Der Herausgeber hofft, daß dieser Grundplan des ganzen Werkes überall in genügender Weise zum Ausdruck kommt.

Zum Schluß ist es dem Herausgeber eine angenehme Pflicht, allen Herren Mitarbeitern für das dem Werke entgegengebrachte Interesse und ihre unermüdliche Mitarbeit den herzlichsten Dank auszusprechen. Dank gebührt auch all den zahlreichen Firmen, die in bereitwilligster Weise Clichés zur Verfügung stellten. In besonders hervorragender Weise haben sich nach dieser Richtung die „Verinigten Werke für Laboratoriumsbedarf, Berlin“ verdient gemacht. Erwähnt sei noch, daß ein großer Teil der Abbildungen speziell des ersten Bandes neu erstellt worden sind.

Berlin, 1909/1910.

Emil Abderhalden.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Allgemeine chemische Laboratoriumstechnik. Von Dr. phil. Richard Kempf, Berlin	1
Einleitung	1
Erstes Kapitel: Über die Materialien chemischer Geräte	3
1. Silikatglas	3
2. Quarzglas	5
3. Porzellan	6
4. Platin	7
5. Iridium	9
6. Einige weniger edle Metalle	9
7. Gefäßmaterial für sehr hohe Temperaturen	10
8. Kautschuk	10
9. Guttapercha usw.	12
10. Kork	12
Zweites Kapitel: Zerkleinern und Sieben	13
I. Zerkleinern	13
1. Mörser	14
2. Mühlen	14
II. Sieben	16
Drittes Kapitel: Abwägen und Abmessen	17
I. Gewichtsbestimmung	17
II. Volumbestimmung	21
Viertes Kapitel: Mischen	26
I. Allgemeines	26
II. Motore	28
III. Rühren	31
IV. Schütteln	36
Fünftes Kapitel: Kühlen und Heizen	39
I. Die Bedeutung der Temperatur bei chemischen Prozessen	39
II. Kühlmittel	41
III. Heizquellen	47
1. Chemisches Heizen	47
2. Physikalisches Heizen	54
IV. Schutzmaßregeln beim Erhitzen gläserner Geräte	55

	Seite
V. Bäder und Öfen	58
1. Luftbäder (Thermostaten, Brutschränke)	58
2. Thermoregulatoren	65
3. Öfen	68
4. Wasser- und Wasserdampfbäder	72
5. Die übrigen Flüssigkeitsbäder	77
6. Trockene Bäder	79
VI. Erhitzen unter Druck	80
1. Druckflaschen	80
2. Schießröhren	81
3. Schießöfen	83
4. Autoklaven	87
VII. Temperaturmessung	88
1. Flüssigkeitsthermometer	88
2. Gasthermometer	91
3. Elektrische Thermometer	91
4. Die übrigen Methoden der Temperaturbestimmung	93
Sechstes Kapitel: Trennen und Reinigen	94
I. Trennen auf Grund verschiedenen Aggregatzustandes	94
1. Filtrieren bei gewöhnlichem Druck	94
<i>a)</i> Papierfilter und Glastrichter	94
<i>b)</i> Filter aus anderem Material als Papier	97
<i>c)</i> Filtrieren unter Luftabschluß	98
<i>d)</i> Filtrieren in der Kälte und in der Hitze	99
2. Filtrieren an der Saugpumpe	102
3. Auswaschen von Niederschlägen	108
4. Filtrieren unter Druck, Auspressen von Niederschlägen	111
II. Trennen auf Grund verschiedenen spezifischen Gewichtes	112
1. Dekantieren und Abhebern	113
2. Schlämmen	115
3. Abheben (im Scheidetrichter usw.)	115
4. Zentrifugieren	116
III. Trennung auf Grund verschiedenen Dampfdruckes	121
1. Destillieren bei gewöhnlichem Druck	122
<i>a)</i> Destillationsgefäße	122
<i>b)</i> Fraktionieraufsätze	125
<i>c)</i> Kühler	126
<i>d)</i> Vorlagen	131
2. Destillieren bei vermindertem Druck	131
<i>a)</i> Die Methoden der Vakuumherzeugung	133
Die Wasserstrahlpumpe und ihre Nebenapparate	134
Kolben- und Kapselluftpumpen	137
Quecksilberluftpumpen, Quecksilberdestillation	140
Vakuumherzeugung unter Benutzung von Kältemitteln	145
<i>b)</i> Die Druckmessung	147
<i>c)</i> Die übrige Apparatur und allgemeine Regeln	151
3. Destillieren unter Überdruck	155

	Seite
4. Destillieren mit Wasserdampf	155
<i>a)</i> mit Wasserdampf von 100°	155
<i>b)</i> mit überhitztem Wasserdampf	157
<i>c)</i> mit Wasserdampf im luftverdünnten Raume	157
5. Destillieren mit Alkohol- oder Ätherdampf	158
6. Trockene Destillation	158
7. Eindampfen	159
8. Trocknen fester Körper	163
9. Sublimieren	170
<i>a)</i> bei gewöhnlichem Druck	171
<i>b)</i> bei Minderdruck	172
IV. Trennen auf Grund verschiedener Löslichkeit	175
1. Extrahieren von Flüssigkeiten	175
<i>a)</i> Ausschütteln im Scheidetrichter	175
<i>b)</i> Selbsttätige Extraktion von Flüssigkeiten	178
2. Extrahieren von festen Körpern	181
<i>a)</i> Mazerieren und Digerieren	181
<i>b)</i> Selbsttätige Extraktion von festen Körpern	182
3. Umkristallisieren	185
<i>a)</i> Allgemeine Methodik der Umkristallisation	186
<i>b)</i> Lösungsmittel	187
<i>c)</i> Entfärben und Klären von Flüssigkeiten	195
4. Aussalzen und fraktioniertes Fällen	197
V. Trennen auf Grund verschiedener chemischer Affinität	198
1. Waschen und Trocknen von Gasen	198
<i>a)</i> Absorptionsgefäße	198
<i>b)</i> Absorptionsmittel	201
2. Entwässern organischer Flüssigkeiten	202
<i>a)</i> Allgemeines	202
<i>b)</i> Einige Trockenmittel	203
Siebentes Kapitel: Prüfen auf Reinheit	206
I. Allgemeines	206
II. Schmelzpunktsbestimmung	208
III. Siedepunktsbestimmung	214
Achtes Kapitel: Arbeiten mit Gasen	215
I. Die Gewinnung von Gasen	215
1. Gasentnahme aus Bomben	215
<i>a)</i> Allgemeines	215
<i>b)</i> Ventile und Inhaltsmesser	218
2. Allgemeine apparative Technik der Gasentwicklung	220
<i>a)</i> Gasentwicklung durch die Einwirkung von Flüssigkeiten	
auf feste Körper	221
Debraysche Apparate	222
Mohrsche Apparate	225
Kippsche Apparate	226

	Seite
b) Gasentwicklung durch die Einwirkung von Flüssigkeiten auf Flüssigkeiten	227
c) Gasentwicklung durch Erhitzen flüssiger oder fester Körper	229
II. Spezielle chemische Methodik der Gasentwicklung	230
a) Darstellung der elementaren Gase	230
Wasserstoff	230
Sauerstoff	234
Ozon	239
Stickstoff	244
Chlor	246
b) Darstellung der anorganischen gasförmigen Verbindungen .	250
Schwefelwasserstoff	250
Schwefeldioxyd (schweflige Säure)	253
Chlorwasserstoff	254
Bromwasserstoff	256
Jodwasserstoff	258
Ammoniak	261
Stickoxydul (Lachgas): N ₂ O	263
Stickoxyd: NO	265
Stickstofftrioxyd (gasförmige salpetrige Säure): N ₂ O ₃ . .	266
c) Darstellung kohlenstoffhaltiger gasförmiger Verbindungen .	267
Kohlenoxyd	267
Kohlendioxyd	268
Äthylen (C ₂ H ₄)	270
Acetylen (C ₂ H ₂)	271
III. Das Auffangen und die Aufbewahrung von Gasen	276
1. Gasometer	276
2. Sperrflüssigkeiten	278
IV. Abmessen von Gasen für präparative Zwecke	281
Das Ultramikroskop (Apparat zur Sichtbarmachung ultramikroskopischer Teilchen).	
Von Prof. Dr. Fr. N. Schulz, Jena	283
I. Beschreibung des Apparates von Siedentopf-Zsigmondy	283
II. Handhabung des Apparates	286
III. Herstellung der kolloidalen Goldlösung	286
IV. Untersuchung der Milch	287
V. Untersuchung von Glykogenlösung	288
VI. Untersuchung von Eiweißlösungen	289
VII. Untersuchung von Blutserum	289
Elementaranalyse. Von Dr. phil. Carl Brahm, Berlin und Präparator J. Wetzel,	
Berlin	290
A. Einleitung. Qualitativer Nachweis der einzelnen Elemente . .	290
a) Prüfung auf Kohlenstoff	291
b) " " Wasserstoff	291
c) " " Sauerstoff	291
d) " " Stickstoff	291
e) " " Schwefel	293

	Seite
<i>f)</i> Prüfung auf Phosphor	293
<i>g)</i> „ „ Chlor, Brom, Jod	293
<i>h)</i> „ „ Asche	294
B. Quantitative Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff	295
Analyse von kohlenstoff- und wasserstoffhaltigen Substanzen im offenen Rohre	295
Analyse von kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltigen Substanzen . .	295
Vorbereitungen zur Analyse. Füllen des Rohres	295
Beschreibung der Absorptionsapparate für Wasser- und Kohlensäure	298
Beschreibung der Verbrennungsöfen	301
Ausführung der Verbrennung	303
Modifikationen der Methode	305
Verbrennung flüssiger Körper	306
„ stickstoffhaltiger Substanzen	309
„ halogenhaltiger Substanzen	311
„ schwefelhaltiger Substanzen	311
„ phosphorhaltiger Substanzen	311
„ von anorganische Bestandteile enthaltenden Substanzen	312
„ im Bajonettrohr	312
„ auf elektrischem Wege nach Carrasco-Plancher	313
Berechnung der Analysen	315
C. Bestimmung des Stickstoffs nach Dumas	316
Bestimmung des Stickstoffs nach Will-Varrentrap	323
Berechnung der Analysen	320, 321, 322
Die vereinfachte Elementaranalyse. Von Prof. Dr. Dennstedt, Hamburg	324
I. Die Apparate und ihr Aufbau	26
II. Das Verfahren	330
1. Die Substanz enthält nur Kohlenstoff und Wasserstoff, etwa auch Sauerstoff	334
2. „ „ „ auch Stickstoff	334
3. „ „ „ „ Schwefel	334
4. „ „ „ „ Chlor und Brom	336
5. „ „ „ „ Jod	336
6. „ „ „ „ Mineralbestandteile	337
7. Die Bestimmung des Stickstoffs	338
Bestimmung des Stickstoffs nach der Methode von Kjeldahl. Von Dr. Peter Rona,	
Berlin	340
Ausführung der Methode	341
Anhang. Bestimmung des Kohlenstoffs im Harn	358
Halogenbestimmung. Von Dr. phil. Carl Brahm, Berlin und Präparator J. Wetzel,	
Berlin	364
Bestimmung der Halogene nach Liebig	364
„ „ „ „ Carius	366
„ „ „ „ Pringsheim	368
„ des Arsens nach Pringsheim	369
„ „ Phosphors nach Pringsheim	369

	Seite
Berechnung der Analysen	370
Quantitative Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen	370
Methode von Carius	370
Methode von Pringsheim	371
Aschenanalyse. Von Prof. Dr. Hans Aron, Manila	372
Allgemeine Methodik: Auswahl der Analysenproben	372
Aufbewahren der Analysenproben	377
Herstellung einer Asche	377
Glühasche	377
Säuregemischveraschung	385
Qualitative Analyse einer Asche	390
Nachweis von basischen Bestandteilen	390
„ „ Alkalien (Flammenprobe)	391
„ „ Schwermetallen	392
„ „ sauren Bestandteilen	400
Quantitative Analyse einer Asche	401
Bestimmung der Erdalkalien	405
„ des Magnesiums	407
„ „ Mangans	409
„ „ Aluminiums	409
„ der basischen Bestandteile	411
„ des Calciums in einer Säuregemischveraschung	412
a) oxydimetrisch	412
b) gravimetrisch	413
„ des Eisens in einer Säuregemischveraschung	414
„ der sauren Bestandteile	416
„ des Chlors	417
„ der Phosphorsäure	419
„ „ Schwefelsäure	422
„ „ Kohlensäure	423
„ des Arsens	425
„ „ Kupfers	426
„ „ Quecksilbers	426
„ der Fluorwasserstoffsäure	427
„ des Jods	428
„ „ Broms	428
Die wichtigsten stöchiometrischen Berechnungen. Von Prof. Dr. J. Biehringer.	
Braunschweig	429
Atom- und Molekulargewicht	429
Prozentische Zusammensetzung der chemischen Verbindungen	430
Chemische Gleichungen	430
Berechnung der Analysen	431
Feststellung der Molekularformel	433
Berechnung von Gasvolumen	435

	Seite
Bestimmung des spezifischen Gewichtes. Von Prof. Dr. J. Biehringer, Braunschweig	437
Das spezifische Gewicht der gasförmigen Stoffe	437
Litergewicht, Grammvolum und Molvolum	438
Das spezifische Gewicht der flüssigen Stoffe	439
Seine Bestimmung im Pyknometer	439
" " mit der Mohrschen Wage	442
" " durch Aräometer	444
Spezifisches Gewicht und Prozentgehalt von Lösungen	445
Herstellung von Lösungen mit bestimmtem Gehalt	445
Das spezifische Gewicht der festen Stoffe	448
Bestimmung der Löslichkeit. Von Prof. Dr. J. Biehringer, Braunschweig	451
I. Lösungen von Gasen in Flüssigkeiten	452
II. Lösungen von festen Stoffen in Flüssigkeiten	455
Maßanalyse. Von Prof. Dr. J. Biehringer, Braunschweig	459
Die Meßgefäße und ihre Prüfung	459
1. Alkali- und Azidimetrie	464
2. Oxydimetrie mittelst Kaliumpermanganat	467
3. Jodometrie	472
4. Fällungsmethoden	477
Die wichtigsten physikalisch-chemischen Untersuchungsmethoden. Von Priv.-Doz.	
Dr. Hans Friedenthal, Nicolassee bei Berlin	484
Einleitung	484
Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit	485
Ausführung von Gefrierpunktsbestimmungen	498
Bestimmung der Siedepunktserhöhung von Lösungen	504
Physikalisch-chemische Arbeitsmethoden mit Kolloiden	508
Filtration kolloidaler Lösungen durch Ultrafilter	510
Überführung von Kolloiden in Bechholds Überführungsapparat	512
Die direkte Messung des osmotischen Druckes	513
Bestimmung der Isotonie von Lösungen durch Plasmolyse und Hämatolyse	515
Die für den Biochemiker wichtigen physikalisch-chemischen Formeln und Kon-	
stanten	517
Elektrische Entladungen. Von Prof. Dr. Walther Loeb, Berlin	523
Methoden zur Bestimmung der Reaktion tierischer und pflanzlicher Flüssigkeiten	
und Gewebe. Von Priv.-Doz. Dr. Hans Friedenthal, Nicolassee bei Berlin	534
Titration zur Bestimmung des Säuregehaltes und Alkaligehaltes von Flüssigkeiten	534
Herstellung von Normallösungen für Titrationsen	536
Geräte zur Ausführung der Titrationsen	537
Indikatoren	538
Titration schwacher Säuren und Basen	540
Indikatorentabellen	542
Bestimmung des Säurebindungsvermögens und des Basenbindungsvermögens	
tierischer und pflanzlicher Flüssigkeiten durch Titration	550
Kunstgriffe bei Titrationsen	551

	Seite
Anwendung von Titration zu Molekulargewichtsbestimmungen	552
Bestimmung der absoluten Reaktion von Flüssigkeiten, Bestimmung des H^+ Ionen- gehaltes mit Hilfe von Gasketten	552
Prinzip der Konzentrationsketten	553
Bestimmung der elektromotorischen Kraft einer Kette nach dem Kompensations- verfahren von Poggendorff	555
Aufbau der Gaskette	557
Wasserstoff für Gaskettenmessungen	557
Gefäße für Gaskettenmessung	558
Messung der Reaktion einer Flüssigkeit mit Hilfe von Gasketten	558
Bestimmung der Reaktion von Lösungen (des H^+ Ionengehaltes) mit Hilfe von Indikatoren	561
Bereitung der Standardlösungen für die Messung des H^+ Ionengehaltes wässriger Lösungen	561
Anwendung der Indikatorenmethode	564
Optische Untersuchungsmethoden. Von Prof. Dr. J. Biehringer, Braunschweig . .	567
Lichtquellen	567
1. Bestimmung des Brechungsverhältnisses (Refraktometrie)	568
I. Refraktometer nach Abbe	571
II. Das Refraktometer für Chemiker von Pulfrich	574
Das Eintauchrefraktometer von Pulfrich	577
2. Bestimmung des Drehungsvermögens	583
Halbschattenpolarimeter nach Jollett und nach Cornu	597
" " Laurent	597
" " Mitscherlich	598
" " Lippich	599
" " Landolt	601
Saccharimeter	603
Polarisationsröhren	607
3. Untersuchung der Lichtabsorption	609
I. Spektroskopie	609
Spektroskope	611
Einfluß äußerer Bedingungen auf die Beschaffenheit der Absorptionsspektren	623
Darstellung der Absorptionsspektren	626
Quantitative Analyse mit Hilfe der Spektralanalyse (Spektrokolorimetrie und Spektrophotometrie)	627
Spektrophotometrie	631
1. Die Doppelspaltmethode von K. Vierordt	632
2. Polarisationsphotometrie	634
Das Spektrophotometer nach G. Hüfner	635
Das Spektrophotometer nach A. König und F. F. Martens	638
II. Kolorimetrie	642
Kolorimeter	645
Das Kolorimeter von C. H. Wolff	645
" " F. G. Donnan	647
Tauchkolorimeter mit Lummer-Brodhunschem Würfel von Fritz Köhler . .	649
Polarisationskolorimeter mit Quarzplatte von G. und H. Krüß	654

	Seite
Kalorimetrische Verbrennung. Von Priv.-Doz. Dr. Hári, Budapest und Priv.-Doz.	
Dr. St. Weiser, Budapest	658
A. Allgemeines (P. Hári)	658
I. Das Prinzip der kalorimetrischen Verbrennung nach Berthelot	659
II. Die zur kalorimetrischen Verbrennung nötigen Einrichtungen und Apparate	659
III. Ausführung der Verbrennung	666
IV. Berechnung einer kalorimetrischen Verbrennung	672
V. Beispiel einer kalorimetrischen Verbrennung	676
VI. Bestimmung des Wasserwertes	677
VII. Beispiel einer Wasserwertbestimmung	678
B. Spezielles (St. Weiser)	679
I. Verbrennung fester Substanzen	679
II. Verbrennung von Flüssigkeiten	681
 Methoden zur Enteiweißung von eiweißhaltigen Flüssigkeiten. Von Dr. Peter Rona,	
Berlin	686
Koagulation	686
Fällungsmittel	687
Fällung durch Kolloide	695
 Nachträge und Berichtigungen	XIII
 Register	XV

I. Allgemeiner Teil.

Allgemeine chemische Laboratoriumstechnik.

Von **Richard Kempf**, Berlin.

Einleitung.

Die Entwicklung der Medizin und der exakten Naturwissenschaften ist auf das engste mit der Erfindung und geschickten Benutzung apparativer Hilfsmittel verknüpft. Bezeichnet doch der Gebrauch der Wage in den Händen *Lavoisiers* den Sturz der Phlogistontheorie und den Beginn der modernen Chemie. Selbst so einfache Apparate wie in der Medizin das Stethoskop und der Augenspiegel, in der Chemie der nach *Liebig* benannte Kühler und der Bunsenbrenner trugen und tragen für das Fortschreiten der Wissenschaft die reichsten Früchte, indem sie dem experimentierenden Forscher unschätzbare Waffen im Kampfe um die Wahrheit darbieten. Auch braucht nur daran erinnert zu werden, daß durch manche Apparate der naturwissenschaftlichen Forschung ganz neue Wege gewiesen wurden, die der menschlichen Erkenntnis bis dahin unbekannte Wissensgebiete erschlossen: Spektralapparat und Mikroskop sind Beispiele dafür.

Im Folgenden konnten die allgemeinen chemischen Apparate und Arbeitsmethoden, die für die Biochemie in Frage kommen, nur in gedrängter Kürze behandelt werden. Jedoch wurde, soweit wie tunlich, Vollständigkeit angestrebt. Dies erschien um so notwendiger, als über das reichhaltige Inventar einer modernen chemischen Werkstatt kein Buch existiert, das einigermaßen erschöpfend und im Zusammenhange das experimentelle Rüstzeug des heutigen Chemikers behandelte. Die letzte und mustergültige Veröffentlichung über dieses Thema bildet der 10. Band des Lehrbuches der Chemie von *J. J. Berzelius* aus dem Jahre 1841: „Chemische Operationen und Gerätschaften, Erklärung chemischer Kunstwörter; in alphabetischer Ordnung.“ (4. Aufl., übersetzt von *F. Wöhler*.)

Erst in jüngster Zeit beginnt sich wieder überall ein regeres Interesse für die mannigfachen Probleme chemischer Laboratoriumstechnik zu bekunden; die Gründung des „Deutschen Museums“ in München, die Tagung eines „Kältekongresses“ in Paris, die Konstituierung eines „Kältevereins“

in Berlin und viele andere Erscheinungen deuten darauf hin. Als besonders fruchtbringend für die Entwicklung der chemischen Laboratoriumstechnik dürfte es sich aber erweisen, wenn sich die im Werden begriffene „Chemische Reichsanstalt“ u. a. auch die wissenschaftliche Aufgabe zum Ziele setzen würde, chemische Apparate und Gerätschaften, namentlich Neuerfindungen, objektiv zu prüfen und zu beurteilen und allgemeine Normen auf den einzelnen Gebieten chemischer Apparatenkunde aufzustellen, in ähnlicher Weise, wie es für physikalische Apparate und Instrumente die „Physikalisch-Technische Reichsanstalt“ und die „Kaiserl. Normal-Eichungskommission“ in nutzbringendster Weise schon längst ausführt. —

Die Reihenfolge des in acht Kapitel gegliederten Stoffes ist ungefähr so gewählt, wie sich die einzelnen Operationen bei Ausführung einer chemischen Reaktion in der Regel aufeinander folgen.

Nach der Wahl eines geeigneten Gefäßmaterials (erstes Kapitel) werden die zur Reaktion notwendigen Stoffe zerkleinert (zweites Kapitel), abgewogen oder abgemessen (drittes Kapitel), miteinander gemischt (viertes Kapitel) und das Reaktionsgemisch gekühlt oder erwärmt (fünftes Kapitel); nach Beendigung der chemischen Reaktion gelangen dann Trennungs- und Reinigungsmethoden zur Anwendung (sechstes Kapitel). Diese beruhen auf Unterschieden entweder der physikalischen oder der chemischen Eigenschaften der zu trennenden Stoffe, und zwar betreffen diese Unterschiede:

1. Den Aggregatzustand (Filtrieren und Auspressen von Niederschlägen);
2. das spezifische Gewicht (Dekantieren und Abhebern, Schlämmen, Abheben im Scheidetrichter, Zentrifugieren);
3. den Dampfdruck (Destillieren, Eindampfen, Trocknen fester Körper, Sublimieren);
4. die Löslichkeit (Extrahieren, Umkristallisieren, Aussalzen);
5. die chemische Affinität (Waschen und Trocknen von Gasen, Entwässern von Flüssigkeiten).

Diesen fünf Prinzipien, auf denen alle Trennungsmethoden basieren, schließt sich die Textbehandlung an.

Nach der Trennung und Reinigung folgt schließlich im allgemeinen Gange der chemischen Untersuchung als einfachste Probe auf die Reinheit der erhaltenen Substanzen: Die Schmelzpunkts- und die Siedepunktsbestimmung¹⁾ (siebentes Kapitel). Anhangsweise wird in einem besonderen Abschnitt die allgemeine apparative Methodik der Entwicklung, der Aufbewahrung und der Messung von Gasen behandelt (achtes Kapitel).

¹⁾ Die Bestimmungen der übrigen physikalischen Konstanten werden in besonderen Abhandlungen von anderer Seite beschrieben; ebenso finden die speziellen analytischen Methoden gesonderte Bearbeitung.

Erstes Kapitel.

Über die Materialien chemischer Geräte.

Es gibt kein Gefäßmaterial, das für alle Zwecke im chemischen Laboratorium gleich gut anwendbar wäre; vielmehr hat jeder der vielen Stoffe, aus denen heute chemische Geräte angefertigt werden, zwar seine speziellen Licht-, aber auch seine Schattenseiten, so daß ein und dasselbe Material in dem einen Falle allen Anforderungen in idealer Weise genügt, in einem anderen Falle sich als ganz unbrauchbar erweist. Es dürfte daher nützlich sein, die Eigenschaften der einzelnen für den chemischen Gebrauch in Betracht kommenden Materialien, namentlich ihre Mängel zu besprechen, die gewöhnlich weniger offen zutage liegen als ihre Vorzüge.

1. Silikatglas.

Das meistens für chemische Geräte angewendete sogenannte Thüringer Glas ist weder gegen schroffen Temperaturwechsel sehr widerstandsfähig noch gegen die Einwirkung chemischer Agenzien. Dies gilt sowohl für das gewöhnliche, leicht - - bei ca. 400—500° — erweichende und schmelzende Biegeglas (Natronkalkglas), wie für das strenger flüssige und auch durch größere chemische Beständigkeit ausgezeichnete böhmische Kaliglas (Kalikalkglas), das z. B. bei der organischen Elementaranalyse für Verbrennungsröhren ausgedehnte Anwendung findet. Besonders alkalisch reagierende Flüssigkeiten und Schmelzflüsse greifen diese Glassorten stark an, indem sie der Glasoberfläche Kieselsäure entziehen und sie matt anätzen. Sogar von Wasser wird Glas mehr oder weniger stark angegriffen.¹⁾ Kocht man Wasser oder eine neutral reagierende wässrige Flüssigkeit in Glasgefäßen, so tritt alsbald alkalische Reaktion ein; werden saure Flüssigkeiten in Glasgefäßen gekocht, so wird ein Teil der Säure durch das Alkali des Glases unter Salzbildung neutralisiert. Aus diesem Grunde dürfen z. B. Löslichkeitsbestimmungen saurer Substanzen, wie Harnsäure, Veronal, nicht in gläsernen Gefäßen ausgeführt werden, sondern müssen in Platin- oder Silbergefäßen vorgenommen werden. Ganz allgemein können bei allen genaueren Arbeiten, in denen quantitative Bestimmungen vorkommen, die Mängel des Glases große Fehler und selbst Trugschlüsse veranlassen.

Die vermeintliche, durch Radiumemanation bewirkte Transmutation von Kupfer in Lithium, die *A. Th. Cameron* und *W. Ramsay*²⁾ entdeckt

¹⁾ Vgl. z. B. *F. Mylius* und *F. Förster*, Über die Beurteilung von Glasgefäßen zu chemischem Gebrauche. Die Einwirkung von Wasser auf Glas. Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. 31. S. 241 (1892).

²⁾ *William Ramsay*, Radiumemanation. Nature. T. 76. p. 269; Chem. Zentralbl. 1907. II. S. 518. — *A. Th. Cameron* und *W. Ramsay*, Die chemische Einwirkung von Radiumemanation auf Lösungen von Kupfer, Blei und auf Wasser. Proceedings Chem. Soc. Vol. 23. p. 217; Journ. Chem. Soc., London. Vol. 91. p. 1693 (1907); Chem. Zentralbl. 1907. II. S. 1775.

zu haben glaubten, beruht z. B. wahrscheinlich auf dem Lithiumgehalt aller Glas- (und auch Quarz-) geräte.¹⁾

Gegen physikalische und chemische Einflüsse wesentlich widerstandsfähiger als das gewöhnliche Thüringer Glas erweist sich Jenaer Geräteglas; hieraus angefertigte Kolben, Bechergläser und Reagenzgläser zu benutzen, empfiehlt sich daher — besonders bei analytischen Operationen und beim Arbeiten mit wertvollerem Versuchsmaterial — in hohem Maße. In siedendem Toluidin auf 200° erhitzte Gefäße aus dieser Glassorte vertragen in der Regel das Eintauchen in kaltes Wasser, ohne zu springen. In der Resistenz gegen Wasser von gewöhnlicher Temperatur übertrifft das Jenaer Geräteglas das beste böhmische Glas um das Vier- bis Fünffache, in der Resistenz gegen Wasser von 80° sogar um das Elf- bis Zwölffache.

Für viele Zwecke sehr wertvoll ist ferner das „Jenaer Thermometerglas 59 III“ (Borosilikatglas). Es ist zwar gegen chemische Einflüsse nicht so widerstandsfähig wie das Jenaer Geräteglas, besitzt aber einen äußerst geringen Ausdehnungskoeffizienten, so daß es auch bei brutaler Behandlung nicht leicht springt, erweicht ferner erst bei etwa 550° und läßt sich ausgezeichnet vor der Gebläselampe — auch zu komplizierteren Apparaten — verarbeiten.

Eine besondere Glassorte ist das Hartglas, das man durch rasches Abkühlen gewöhnlichen Glases erhält. Gefäße aus Hartglas zeigen sich sowohl gegen Schlag und Stoß, wie gegen schroffen Temperaturwechsel unempfindlicher wie Porzellaneräte; man kann sie aus großer Höhe zu Boden fallen lassen, ohne daß sie zerbrechen. Der allgemeinen Anwendbarkeit des Materials für chemische Geräte steht ein schwer wiegender Mangel entgegen: wird ein Gegenstand aus Hartglas an einer Stelle seiner Oberfläche geritzt, so zerfällt er unter Explosion zu kleinen Brocken oder zu Pulver (Bologneser Tränen). Im Handel befinden sich sogenannte Färbebecher aus Hartglas.

Die bisher besprochenen Glassorten sind sämtlich mehr oder weniger undurchlässig für ultraviolette Strahlen, die gerade chemisch häufig besonders wirksam sind; für Gefäße bei photochemischen Reaktionen, zu Quecksilberlampen usw. wird daher von *Schott* und Genossen das sogenannte Uviolglas angefertigt, das sich durch eine hohe Durchlässigkeit für die brechbareren Wellen auszeichnet. Übrigens färbt sich das gewöhnliche Glas infolge eines geringen Mangangehaltes unter der Einwirkung ultravioletter Strahlen meistens bald violett.²⁾

¹⁾ Vgl. z. B. Mme. *S. Curie* und Mlle. *E. Gleditsch*, Einwirkung von Radiumemanation auf Kupfersalzlösungen. Comptes rendus de l'Acad. des sciences, Paris. T. 147. p. 345 (1908); Chem. Zentralbl. 1908. II. S. 1566.

²⁾ Vgl. z. B. *Franz Fischer*, Über die Wirkung ultravioletten Lichtes auf Glas. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 38. S. 946 (1905); ferner: *Fr. Fischer* und *Fritz Braehmer*, Bildung des Ozons durch ultraviolettes Licht. Ebenda. Jg. 38. S. 2633 (1905) und *Edward S. Simpson*, Färbung des Glases durch Sonnenstrahlen. Chem. News. Vol. 91. p. 236 (1905); vgl. Chem. Zentralbl. 1905. II. S. 533.

Als vorzügliches Reinigungsmittel für alle Glasgeräte, bei denen wegen ihrer komplizierten Form eine mechanische Reinigung erschwert ist, bewährt sich eine Lösung von Natrium- oder Kaliumbichromat in konzentrierter (roher) Schwefelsäure. Selbst teerige, harzige Massen werden — häufig schon bei gewöhnlicher Temperatur — rasch fortoxydiert, wenn man sie über Nacht mit dieser Mischung stehen läßt.

2. Quarzglas.

Die edelste Glassorte ist das neuerdings sehr in Aufnahme gekommene Quarzglas, das auch unter dem Namen „geschmolzener Bergkristall“ zur Anfertigung chemischer Laboratoriumsgeräte, wie Röhren, Tiegel, Kolben, mannigfachste Verwendung findet.¹⁾ Das Quarzglas vereinigt in sich eine große Zahl glänzender Vorzüge. Es ist so durchsichtig wie Glas, erweicht aber erst bei etwa 1400°²⁾ — also ca. 1000° höher als gewöhnliches Glas —, ist nicht hygroskopisch, in Wasser und Säuren — außer in Fluß-³⁾ und Phosphorsäure⁴⁾ — unlöslich und infolge seines niedrigen Ausdehnungskoeffizienten⁵⁾ so vollkommen unempfindlich gegen jähen Temperaturwechsel, daß man es weißglühend in kaltes Wasser tauchen kann, ohne daß es springt. Die technischen Schwierigkeiten seiner Verarbeitung sind in letzter Zeit so behoben worden, daß sich jetzt fast alle Geräte anfertigen lassen, deren Herstellung aus gewöhnlichem Glase vor der Glasbläserlampe möglich ist. Fig. 1 (S. 6) zeigt einige Formen von Quarzgeräten.

Eine wertvolle Eigenschaft des Quarzglases ist ferner seine Durchlässigkeit für die ultravioletten Strahlen; es läßt Strahlen noch kleinerer Wellenlänge hindurch als das oben erwähnte Uviolglas. *W. C. Heräus* hat daher *Cooper-Hewitsche* Quecksilberlampen aus Quarzglas hergestellt, die sich durch ihre hervorragende chemische Lichtwirkung auszeichnen.

Leider besitzen die Quarzgeräte einen Nachteil, der ihrer Verwendung im chemischen Laboratorium eine Beschränkung auferlegt: da sie aus reiner Kieselsäure bestehen, sind sie für alkalische Stoffe nur mit großer Vorsicht verwendbar. Zwar wird das Quarzglas von alkalischen Lösungen in geringerem Maße gelöst als die besten Glasarten, aber bei hoher Temperatur wird es von Alkalien und Metalloxyden stark angegriffen. Aus diesem Grunde sind Gefäße, die hohen Temperaturen ausgesetzt werden sollen, vorher sorgfältig zu reinigen und dann nicht mehr mit den Händen

¹⁾ *W. C. Heräus*, Über Quarzglas. Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. 9. S. 847 (1903). — *F. Mylius* und *A. Meusser*, Über die Anwendbarkeit von Quarzgeräten im Laboratorium. Zeitschr. f. anorg. Chem. Bd. 44. S. 221 (1905).

²⁾ *H. Moissan*, Verhalten von Quarzgefäßen bei 1200°. Compt. rend. 1904. I. S. 243 (Chem. Zentralbl. 1904. I. S. 709).

³⁾ $\text{SiO}_2 + 4 \text{HF} = 2 \text{H}_2\text{O} + \text{SiF}_4$ (Siliziumtetrafluorid, gasförmig).

⁴⁾ *K. Hättner*, Über die Einwirkung der Phosphorsäure auf Kieselsäure und Silikatgläser. Zeitschr. f. anorg. Chem. Bd. 59. S. 216 (1908): Es bildet sich Silizylphosphat, $\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$.

⁵⁾ Ca ¹/₁₇ von dem des gewöhnlichen Glases.

zu berühren. Auch gegen mechanische Beanspruchung: gegen Stoß und Schlag sind Quarzgeräte sehr empfindlich.

Bis vor kurzem war ausschließlich dieses Quarzglas von wasserklarer Durchsichtigkeit im Handel, und seine ziemlich hohen Kosten standen einer allgemeinen Anwendung im Laboratorium hindernd entgegen; es konnte eigentlich nur als Ersatz für Platingeräte gelten. Neuerdings gelangt ein geschmolzenes, im elektrischen Ofen hergestelltes Quarzglas, das sogenannte Silicaglas, in den Handel, welches so billig ist, daß es mit Porzellan-gefäßen zu konkurrieren vermag; allerdings läßt es einen Hauptvorzug des

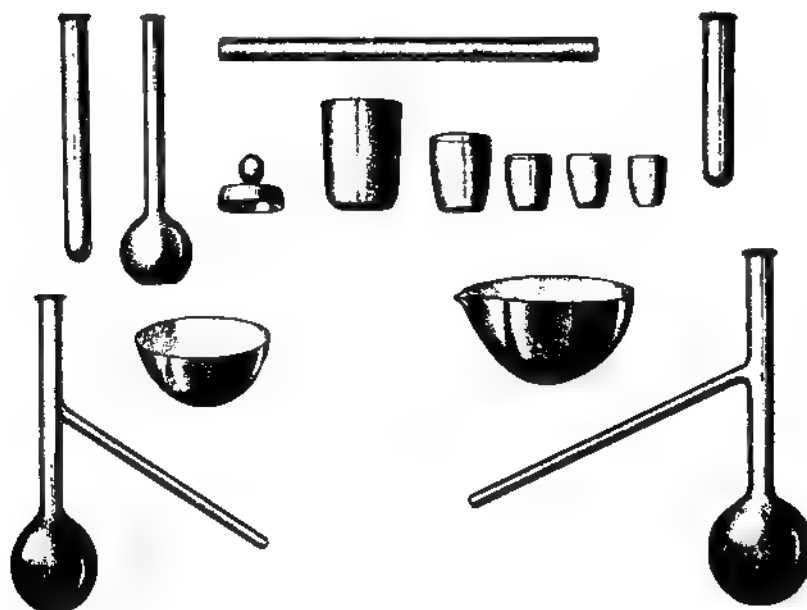


Fig. 1.

„geschmolzenen Bergkristalls“ vermissen: es ist milchig getrübt und nur durchscheinend, nicht durchsichtig. Schalen bis zu einem Durchmesser von 40 cm werden aus diesem neuen Material hergestellt, ferner Tiegel — bis zu 5 l Inhalt und über 5 kg schwer —, Glühdreiecke, Schiffchen, Röhren, Platten, Muffeln usw.

3. Porzellan.

Nächst dem Glase kommt als Material chemischer Geräte hauptsächlich Porzellan in Betracht, das physikalisch und chemisch weit widerstandsfähiger ist als jenes. Von Alkali, besonders von schmelzendem, wird es aber ebenfalls ziemlich stark angegriffen.

Für chemische Zwecke eignen sich am besten Porzellangeräte der kgl. Berliner Porzellanmanufaktur. Als Erkennungszeichen tragen deren Erzeugnisse die in Fig. 2 dargestellte, blau eingeschmolzene Marke. Diesen Fabrikaten kommen die der kgl. Sächsischen Porzellanmanufaktur zu Meissen an Güte (im chemischen Sinne) am nächsten. Das Meißener Porzellan gibt sich als echt durch zwei gekreuzte Schwerter zu erkennen (Fig. 3). Für Gegenstände aus Porzellan, die im allgemeinen nicht erhitzt werden, z. B. für Nutschen, leisten auch andere Porzellanfabriken bei niedrigeren Preisen durchaus Zufriedenstellendes. Die Fabrikate der Firma Haldenwanger in Spandau tragen als Zeichen einen blauen Pfeil (Fig. 4), der leicht mit der Marke der kgl. Berliner Porzellanmanufaktur verwechselt wird.



Fig. 2.



Fig. 3.



Fig. 4.

Für weiße Niederschläge sind — besonders bei quantitativen Arbeiten — Porzellanschalen zu empfehlen, die nach einem Vorschlage von *Knöfler* innen mit einer dunkelgrünblauen Glasur überzogen sind.

4. Platin.

Metallgefäße im allgemeinen haben den Vorzug vor den bisher behandelten Materialien, fast unzerbrechlich zu sein und die Wärme ausgezeichnet zu leiten, teilen aber andererseits mit dem Porzellan den Mangel der Durchsichtigkeit.

Für Arbeiten bei sehr hohen Temperaturen, in der quantitativen Analyse, bei elektrochemischen Arbeiten usw. dienen hauptsächlich Tiegel, Schalen und Kolben aus Platin. Das gewöhnliche, technisch reine Platin des Handels enthält stets geringe Mengen — etwa 0.1 – 1.5% — Iridium. Absolut reines Platin¹⁾ ist fast so weich wie reines Gold und wird daher kaum für Laboratoriumszwecke benutzt. Je größer der Gehalt an Iridium, um so härter, zäher und widerstandsfähiger gegen chemische Agenzien wird das Platin, um so schwieriger läßt es sich aber auch verarbeiten.

Während also ein Iridiumgehalt die Eigenschaften von Platingeräten verbessert, ist die vollkommene Abwesenheit aller unedlen Metalle im Platin, insbesondere von Eisen und Blei, eine wesentliche Bedingung für die Güte und Haltbarkeit der Geräte.

Chemisch ist zwar Platin als Edelmetall einer der indifferentesten Stoffe, aber dennoch wird es von vielen Substanzen, besonders bei hoher Temperatur, angegriffen, so daß die richtige Behandlung von Platingefäßen

¹⁾ *F. Mylius* und *F. Förster*, Über die Herstellung und Beurteilung von reinem Platin. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Jg. 25. S. 683 (1892). und *F. Mylius* und *R. Dietz*, Reine Platinmetalle im Handel. Ebenda. Jg. 31. S. 3187 (1898).

Sachkenntnis und Sorgfalt erfordert. Drei Eigenschaften des Metalls sind es hauptsächlich, die eine vorsichtige Behandlung von Platingeräten notwendig machen: erstens seine leichte Legierbarkeit mit geschmolzenen Metallen, zweitens seine Verbindungsfähigkeit mit den elementaren Halogenen, ferner mit Kohlenstoff, Phosphor, Arsen, Schwefel und anderen Elementen, und drittens seine Durchlässigkeit im glühenden Zustande für Wasserstoff.

Die zuletzt genannte Eigentümlichkeit ist besonders zu beachten, weil der diffundierte Wasserstoff so energisch wirkt, als befände er sich in naszierendem Zustande. Erhitzt man einen Platintiegel nicht über, sondern in der Flamme — sei es nun in deren oberen, oxydierenden Teile oder gar im inneren Flammenkegel, dem reduzierenden Teil, — stets wird Wasserstoff durch die glühenden Tiegelwände diffundieren und eventuell eine reduzierbare, im Tiegel befindliche Substanz reduzieren.¹⁾ Sind nun die Reduktionsprodukte für das Platin schädlich, was sehr häufig der Fall ist, so ist es auch die ursprüngliche Substanz, von der man es oft von vornherein nicht im mindesten erwarten sollte. So kann z. B. Eisenoxyd für einen Platintiegel verhängnisvoll werden, indem es zum Teil in Eisen verwandelt wird, das sich mit Platin legiert; Phosphate, wie Magnesiumpyrophosphat, können bei großer Hitze bis zu Phosphor reduziert werden, der dann das Platin energisch zerstört. Für solche Fälle empfiehlt es sich, statt mit Leuchtgas zu erhitzen, eine elektrische Heizmethode zu benutzen (siehe V. Kapitel).

Nach dem Vorstehenden werden folgende Vorschriften für eine rationelle Behandlung von Platingeräten ohne weiteres verständlich sein.

Platingefäße dürfen nur auf Dreiecken geglüht werden, die mit Platinblech oder Tonröhren umkleidet sind. Sie dürfen — namentlich glühend — nicht mit Eisenzangen, sondern nur mit Messingpinzetten oder Zangen mit Platinspitzen angefaßt werden. Beim Glühen über einer Bunsenflamme darf das Platingeß vor allem nicht in den reduzierenden Teil gebracht werden, aber auch der oxydierende Teil kann bei hohen Temperaturen schädlich sein; am besten eignen sich zum Glühen von Platingefäßen mittelst Leuchtgases die sogenannten Allihn Brenner, weil diese so eingestellt werden können, daß der besonders schädliche innere Flammenkegel fast völlig verschwindet (vgl. V. Kap.); beim Glühen im Gasofen darf keine reduzierende Atmosphäre im Ofen herrschen; russende Flammen sind sorgfältig zu vermeiden. Das Veraschen organischer Substanzen soll stets bei möglichst niedriger Temperatur vorgenommen werden, das Glühen auf der Gebläseflamme oder im Ofen jedenfalls erst dann geschehen, wenn alle Kohle verbrannt ist. Schmelzende Alkalien, kohlen-saure Alkalien bei Gegenwart von Schwefel, ebenso Cyankalium greifen die Platintiegel bei hohen Temperaturen stark an. Leicht schmelzende

¹⁾ Vgl. W. C. Heräus, Über eine Ursache der Zerstörung von Platingefäßen. Zeitschr. f. angew. Chem. XX. S. 1892 (1907).

Metalle und deren Verbindungen, namentlich leicht reduzierbare Metalloxyde, sind ganz vom Glühen in Platintiegeln auszuschließen, so z. B. alle Silber-, Blei-, Zinn-, Wismut-, Arsen- und Antimonverbindungen, ebenso alle Substanzen, die Chlor, Brom, Jod, Schwefel oder Phosphor abgeben können. Ein häufiges Reinigen der Tiegel durch Abreiben mit feinkörnigem Seesand, der aus rundgerollten, nicht scharfkantigen Teilchen besteht, trägt wesentlich zur Erhaltung der Platingeräte bei, weil auf diese Weise jedesmal die etwa gebildete Legierung von ihrer Oberfläche entfernt wird.¹⁾

Das Löten von Platingefäßen geschieht mit Gold. Der Schmelzpunkt des Platins liegt bei 1745°.

5. Iridium.

Auch aus reinem Iridium, dessen Schmelzpunkt noch ca. 600° höher liegt als der des Platins und das früher als unverarbeitbar galt, werden neuerdings Rohre und schalen- oder kastenförmige Gefäße in den verschiedensten Dimensionen mittelst autogener Lötung — also ohne Verwendung eines Lötmetalls von niedrigerem Schmelzpunkt — hergestellt. Nach *W. Crookes*²⁾ ist ein Iridiumtiegel hart wie Stahl, so daß er beim Fallen usw. nicht wie ein Platintiegel leidet. Längeres Sieden mit Königswasser, Erhitzen in der Gasflamme, Schmelzen von Silikaten, Erhitzen von Blei und Zink bis zur Verflüchtigung verträgt er unbeschädigt.

6. Einige weniger edle Metalle.

Speziell für Alkalischmelzen und zum Eindampfen starker Laugen werden Nickel- oder Silbergefäße gebraucht. Zu Alkalischmelzen bei direkter Rotglut sind Gefäße aus reinem Nickel gut geeignet. Jedoch erweist sich das Metall in der Bunsenflamme nicht als so widerstandsfähig, daß Gefäße daraus zu quantitativen Zwecken verwendet werden könnten: die Korrosion durch die Flammengase beruht wahrscheinlich auf der Bildung des flüchtigen Nickelkohlenoxyds (Nickelkarbonyls). Nickel schmilzt erst bei Weißglut.

Auch Silbergefäße werden von schmelzendem Ätznatron kaum angegriffen, wohl aber von schmelzendem Ätzkali, welches Silber in erheblicher Weise zu lösen vermag. Silbertiegel dürfen nicht auf dem Platindreieck bis zum Glühen erhitzt werden, weil sonst die leicht schmelzbare Platin-Silber-Legierung entsteht. Auch über der Gebläseflamme dürfen Silbertiegel nicht geglüht werden; dünnwandige Gefäße aus Silber schmelzen schon über starken Spiritusflammen, da das Metall bereits bei 1040° schmilzt.

Für die meisten Alkalischmelzen sind Tiegel und Spatel aus Kupfer ausreichend und wegen des viel niedrigeren Preises den Silbergefäßen vorzuziehen. Auch Kupferretorten oder -rundkolben sind für manche

¹⁾ Vgl. *G. Siebert*, Über die Haltbarkeit von Platintiegeln. Chem.-Ztg. Bd. 28. S. 869 (1904), ferner *W. Campbell*, Platin und seine Zerstörung. Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. 11. S. 246 (1905).

²⁾ Chem.-Ztg. Bd. 32. S. 609 (1908). Royal Society. Sitzung vom 7. Mai 1908.

Zwecke, z. B. für die trockene Destillation und die Chlorzinkschmelze, gut geeignet, ferner zum Erhitzen feuergefährlicher Flüssigkeiten bei Dauer-
versuchen, wenn man die Bruchgefahr gläserner Geräte vermeiden will. Sulfoschmelzen werden ebenfalls in Schalen oder Tiegeln aus Kupfer (oder aus Nickel) ausgeführt; man rührt die Schmelze mit einer Kupferhülse, in die ein Thermometer eingesetzt ist, um Flüssigkeiten, die Ammoniak oder Cyankalium enthalten, dürfen in Kupfergefäßen nicht erhitzt werden, es sei denn, daß sie innen stark verzinkt sind.¹⁾ Kupfer schmilzt bei 1065°. ²⁾

Aluminiumgeräte haben sich im allgemeinen nicht sehr gut im Laboratorium bewährt: für viele chemische Zwecke ist Aluminium ganz unbrauchbar, einmal wegen seines niedrigen Schmelzpunktes (bei ca. 660°) und dann wegen seiner Empfindlichkeit gegen Quecksilber, das — auch in Form der Lösungen seiner Salze — selbst in kleinen Mengen die völlige Zerstörung eines Gegenstandes aus Aluminium herbeiführen kann.

Für neutrale oder fast neutrale Flüssigkeiten, z. B. für Wasserbäder, Ölbäder, Kältemischungen usw., sind Gefäße aus emailliertem Eisenblech in Gebrauch; jedoch hält sich Eis in Holz- oder Papiermachétöpfen wegen deren geringerer Wärmeleitung sehr viel länger als in Metallgefäßen. Oft genügen auch einfache Schalen von halbkugelter oder flacher Form aus gewöhnlichem Eisenblech, z. B. für Sandbäder. Schmiedeeisen schmilzt bei 1700°.

7. Gefäßmaterial für sehr hohe Temperaturen.

Für die höchsten Temperaturen, z. B. im *Moissan*schen Ofen, kommen hauptsächlich Tiegel aus Graphit, Schamotte oder Magnesia in Betracht. Das zuletzt genannte Material hält Temperaturen bis weit über 2000° aus, springt aber leicht bei raschem Erhitzen.

8. Kautschuk.

Bekanntlich werden alle Gummiwaren — selbst die aus der besten Kautschuksorte: dem brasilianischen Parakautschuk gefertigten — je nach ihrer Güte und der Art ihrer Aufbewahrung nach längerer oder kürzerer Zeit hart und brüchig. Um die Lebensdauer von Gummiwaren möglichst zu verlängern, empfiehlt es sich, sie in geschlossenen Blechkästen kühl aufzubewahren; auch unter Wasser soll sich vulkanisierter Kautschuk gut halten. Feuchte Luft ist günstiger als trockene; Licht beeinflußt Kautschuk besonders ungünstig.

Zwar ist der vulkanisierte Kautschuk chemischen Agenzien gegenüber im allgemeinen sehr widerstandsfähig, einige organische Lösungsmittel

¹⁾ Vgl. *W. Dittmar*, Notizen über Metallgefäße für chemische Operationen. Chem.-Ztg. Bd. 15. S. 1521 und S. 1580 (1891), wo die Anwendbarkeit von Kupfer-, Nickel-, Silber- und Goldgefäßen im chemischen Laboratorium erörtert wird.

²⁾ Bei Luftzutritt; vgl. *Th. W. Richards*, Notiz über die Anwendung der Phasenregel auf die Schmelzpunkte von Kupfer, Silber und Gold. Zeitschr. f. physikal. Chemie. Bd. 42. S. 617 (1903).

jedoch greifen ihn stark an, so z. B. Äther, namentlich aber Benzol und Schwefelkohlenstoff. An diese Solvenzien werden zunächst die Kautschukpartikelchen, die sich der Vulkanisation entzogen haben, und der unverbunden gebliebene Schwefel abgegeben. Selbst Wasserdämpfe, die Kautschukschläuche passiert haben, enthalten stets Schwefel.

Der Schmelzpunkt des Kautschuks liegt bei ca. 200°, bei noch höherer Temperatur brennt er, angezündet, mit russender Flamme. Um Gummistopfen gegen Chlorgas widerstandsfähig zu machen, empfiehlt *P. Klason*¹⁾, sie mit Vaseline einzureiben.

*U. A. Bunge*²⁾ warnt davor, bei gasometrischen Arbeiten Gummistopfen anzuwenden, da diese in beträchtlicher Menge Kohlenwasserstoffe absorbieren. Ebenso absorbiert Kautschuk Sauerstoff; Ozon zerstört ihn nach kurzer Einwirkung vollständig. Unter Bildung der von *C. Harries* untersuchten Ozonide wird er sogleich brüchig. Zu beachten ist ferner die Eigenschaft des Kautschuks, für Kohlendioxyd durchlässig zu sein: einen mit diesem Gase gefüllten, auf beiden Seiten geschlossenen Gummischlauch findet man nach einigem Liegen an der Luft platt zusammengedrückt, also evakuiert.

Völlig trockene Gase, deren absolute Trockenheit erstrebt wird, darf man nicht durch Gummischläuche leiten, da diese Wasserdampf abgeben.

Die roten Gummiwaren des Handels enthalten gewöhnlich Goldschwefel (Antimonpentasulfid), Zinnober (Quecksilbersulfid) oder Eisen-



Fig. 5.



Fig. 6.

oxyde. Materialien, die nur die Farbe, nicht die Güte des Kautschuks bestimmen, seinen Preis aber erhöhen.

Für Druckwasser, z. B. als Verbindung der Wasserstrahlpumpen mit einer Druckwasserleitung, sind Gummischläuche mit Hanfeinlage im Handel. Schläuche, die als Vakuumleitung dienen sollen, müssen besonders dickwandig sein, damit sie nicht vom äußeren Luftdruck platt zusammengepreßt werden; jedoch kann man sich auch gelegentlich mit einem gewöhnlichen Kautschukschlauch behelfen, wenn man ihn mit Kupferdraht spiralig umwickelt: Da die Schlauchwände seitlich nicht ausweichen können, ist es unmöglich gemacht, daß sie sich bandförmig zusammenlegen.

Um verschieden weite Gummischläuche miteinander bequem verbinden zu können, hat *F. W. Braun*³⁾ ein sehr praktisches Glasrohr vorgeschlagen (Fig. 5), das sich auch mit Thermometer versehen läßt (Fig. 6).

¹⁾ Über die Darstellung von Chlorgas in den chemischen Laboratorien. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 23. S. 330 (1890).

²⁾ Elektrolyse von Fettsäuren. Journ. d. russ. physik.-chem. Ges. 1889(1), S. 525. Vgl. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 23. Ref. S. 113 (1890).

³⁾ Verbindungsstück für Gummischläuche. Deutsche Mech.-Ztg. 1900. Nr. 7; Pharm.-Ztg. Bd. 45. S. 451. Vgl. Chem. Zentralbl. 1900. II. S. 73.

9. Guttapercha usw.

Guttapercha in Form von pappenstarken Platten ist als Kitt und Dichtungsmittel oft von größtem Nutzen, z. B. kann man damit Glas- und Metallgegenstände gas- und wasserdicht miteinander verbinden, indem man die betreffenden Objekte schwach anwärmt, ein passendes, ebenfalls erwärmtes Stück Guttapercha auf die miteinander zu verbindenden Stellen legt und dann mittelst eines heißen Lötkolbens die Guttapercha verteilt und glättet. Bei der Kittung sehr zerbrechlicher Apparate, die nicht erhitzt werden können, bestreicht man die zu verbindenden Stellen zweckmäßig vorher mit einer konzentrierten Lösung von Guttapercha in Chloroform. Bei 25° wird Guttapercha biegsam, bei 55° plastisch, bei 130° schmilzt sie, und bei noch höherer Temperatur zersetzt sie sich wie Kautschuk. Sie widersteht den meisten Lösungsmitteln: in Wasser ist sie ganz unlöslich, Alkohol und Äther lösen sie nur zum Teil, Öl löst nur heiß geringe Mengen; auch konzentrierten Lösungen von Alkalien, Salzlösungen, verdünnten Säuren und dem Chlor widersteht sie, wird dagegen von konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure angegriffen; in Schwefelkohlenstoff und Chloroform löst sich Guttapercha leicht, bei gelindem Erwärmen auch in Benzin, den flüchtigen Steinkohlenteerölen, Terpentinöl und Steinöl.

Flaschen aus Guttapercha (oder Hartgummi oder Bleiblech) mit Stopfen aus dem gleichen Material dienen zum Aufbewahren von Flußsäure, Glastinte usw.

Das der Guttapercha ähnliche Chatterton-Compound¹⁾ empfiehlt sich zu gleichen Zwecken wie jene; es leistet z. B. ganz ausgezeichnete Dienste, wenn ein engeres Glasrohr mit einem weiteren absolut gasdicht zu verbinden ist.

Das Material ist gegen die meisten Chemikalien sehr widerstandsfähig, aber durch Anwärmen oder mit Benzol leicht wieder zu entfernen; vor Siegellack hat es den Vorzug, nicht zu einer so spröden Masse zu erstarren, sondern eine gewisse Elastizität auch nach dem Erkalten zu bewahren.

10. Kork.

Um den Hauptnachteil der Korken, ihre Porosität, aufzuheben, erhitzt man sie in geschmolzenem Paraffin oder überzieht sie mit einer Gelatinelösung (Tischlerleim); auch mit einer Gummilösung, wie man sie zur Dichtung von Fahrradreifen benutzt, oder mit Siegellack oder endlich mit Kollodium²⁾ läßt sich ein sicherer Verschuß erreichen. Über die Dichtung mit Chromgelatine, die durch Belichten unlöslich wird, siehe sechstes Kapitel.

Beim Arbeiten mit starken Laugen oder Säuren und bei hohen Temperaturen schützt man Korkverschlüsse durch eine Schicht Asbestpapier oder wendet Asbeststopfen an, die man mit Gips dichtet.

¹⁾ Bei Firmen der Elektrizitätsbranche erhältlich.

²⁾ *J. W. Brühl*, Untersuchungen über die Terpene. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 24. S. 3375 (1891).

Gegen die zerstörende Wirkung der Halogene schützt man Korkstopfen, die nicht erhitzt werden, am einfachsten durch Einreiben mit Vaseline.¹⁾

Über das Verkleiden durchbohrter Korkstopfen mit Stanniol hat *Vl. Stanek*²⁾ und *G. Kolbe*³⁾ praktische Ratschläge erteilt.

Auf einen Korkensterilisierapparat⁴⁾ sei hier nur hingewiesen. Über Dichtungsmittel und Kitte siehe sechstes Kapitel.

Zweites Kapitel.

Zerkleinern und Sieben.

I. Zerkleinern.

Um feste Substanzen innig miteinander zu mischen oder sie in einer Flüssigkeit aufzulösen und eventuell mit ihr in Reaktion zu bringen, müssen sie zunächst möglichst weitgehend zerkleinert: gepulvert werden. Denn wenn man bedenkt, daß der Lösungsvorgang nur an der Oberfläche des festen Körpers stattfindet und daß eine bestimmte Masse in Form von beispielsweise 100 kleinen Kugeln eine um 364% größere Oberfläche besitzt als in Gestalt einer einzigen großen Kugel, so erhellt daraus, wie wichtig es in vielen Fällen sein wird, eine feste Substanz, die sich lösen oder chemisch wirken soll, so fein wie nur irgend möglich zu pulvern. Dazu kommt noch als experimentell bewiesene Tatsache, daß sich schwer lösliche Stoffe in feinster Zerteilung nicht bloß viel rascher in einer Flüssigkeit auflösen, sondern auch in viel größeren Mengen. So besitzt z. B. Calciumsulfat eine um 20% größere Löslichkeit in Wasser, wenn es so fein wie möglich gepulvert ist, als wenn es eine etwas größere Teilchengröße aufweist. Wie durch feines Pulvern einer Substanz deren Lösungstension erhöht wird, so auch deren Sublimationsspannung; mithin sind die Methoden des Zerkleinerns fester Körper auch für die Sublimation von erheblicher praktischer Wichtigkeit.⁵⁾ In jüngster Zeit hat *P. Pawlow*⁶⁾ experimentell festgestellt, daß mit der Korngröße eines festen Körpers ebenso wie dessen Lösungsdruck und dessen Dampfspannung auch dessen Schmelzpunkt schwankt: so schmilzt z. B. der aus Körnern unter 2 μ bestehende

¹⁾ Vgl. auch: „Luftdicht schließende Korkstopfen.“ Journ. d. Pharm. von Elsaß-Lothringen. 1904. S. 186; Chem. Zentralbl. 1905. I. S. 134.

²⁾ Über eine vorteilhafte Zurichtung der Korkstopfen für Extrakteure. Chem.-Ztg. Bd. 30. S. 347 (1906).

³⁾ Verkleiden von durchbohrten Korken mit Stanniol. Chem.-Ztg. Jg. 32. S. 421. (1908).

⁴⁾ *Dürings* Patentmaschinengesellsch. in Berlin. Chem.-Ztg. Bd. 32. S. 408 (1908).

⁵⁾ Vgl. *R. Kempf*, Praktische Studien über Vakuum-Sublimation. Journ. f. prakt. Chemie [2]. Bd. 78. S. 210. (1908).

⁶⁾ Über die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Oberflächenenergie eines festen Körpers. Zeitschr. f. physikal. Chem. Bd. 65. S. 1 (1908).

Staub bei Salol um 7°, bei Antipyrin um 5—7°, bei Phenacetin um 4° tiefer als Körner von 0.5—2 mm Größe.

1. Mörser.

Der einfachste Zerkleinerungsapparat ist der Mörser und das Pistill, die aus Glas, Porzellan, Achat, Gußeisen und Stahl angefertigt werden. Zum Pulvern kleiner Substanzmengen für Schmelzpunktsbestimmungen sind am meisten kleine Achatmörser (von wenigen Zentimetern Durchmesser) zu empfehlen (Fig. 7). Um beim Zermahlen härterer Stoffe der Hand einen besseren Halt zu geben, wird Mörser wie Pistill mit einer Holzfassung umkleidet (Fig. 8).

Einen größeren Achatmörser nach *K. Zulkowsky*¹⁾ für mechanischen Antrieb durch einen Elektromotor zeigt Fig. 9. Beim Gebrauch dieses Apparates ist zu beachten, daß das Mahlgut nicht aus zu groben Stücken bestehen darf, weil solche leicht aus dem Mörser herausspringen.

Für gröbere Arbeiten — z. B. auch zur Eiszerkleinerung — sind Mörser aus Gußeisen wohl geeignet (Fig. 10), die man bei stark staubenden, bei spröden und bei riechenden oder giftigen Substanzen mit einer Gummikappe²⁾ versehen kann (Fig. 11).

Für alle gewöhnlichen Zwecke bewähren sich Reibschalen aus Hartporzellan sehr gut, und zwar für kleine Mengen einer nicht zu harten Substanz innen glasiert, in allen anderen Fällen innen mit rauher Oberfläche. *J. Wetzel*³⁾ schlug zu dem speziellen Zweck der Natriumamalgambereitung ein Porzellanpistill mit einer dreieckigen Einkerbung am unteren Ende vor, in die man das Natriumstück einklemmt (Fig. 12). Beim raschen Eintauchen des so beschickten Pistills in das Quecksilber erfolgt die Reaktion unter der Oberfläche: es findet daher keine Entzündung und kein Umherschleudern des Reaktionsgemisches statt, und das Amalgam ist oxydfrei.

*W. Hempel*⁴⁾ stellte experimentell als das beste Material für Reibschalen gehärteten Stahl fest und schlug demgemäß Mörser aus Stahlblech vor, das auf einem ausgehöhlten Holzblock verschraubt ist. Zur Zerkleinerung sehr harter Stoffe dienen die sogenannten Diamantmörser aus Stahl (Fig. 13).

2. Mühlen.

Größere Substanzmengen werden in Handmühlen mit geriffelten Eisenwalzen verarbeitet. Eine sogenannte Excelsiormühle (System *Schmeja*) zeigt Fig. 14. Eisenteilchen, die etwa von der eisernen Walze absplitteln, können mittelst eines Magneten aus dem Mahlgut entfernt werden.

¹⁾ Eine Mineralmühle. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 20. S. 2664 (1887).

²⁾ Vgl. *R. Scholl*, Konstitution und synthetische Verwendung des Knallquecksilbers. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 32. S. 3494 (1899).

³⁾ Neue Laboratoriumsapparate. Chem.-Ztg. Bd. 25. S. 566. (1901).

⁴⁾ Über das Zerkleinern von Substanzen. Zeitschr. f. angewandte Chemie. 1901. S. 843.

haltige Substanz (Uranpecherz oder daraus hergestelltes Baryumsulfat) mit einem Klebstoff zu verreiben, die Masse auf einen Papierstreifen zu streichen und diesen an der Säule der Wage zu befestigen; dann ist die Luft im Gehäuse der Wage stets ein guter Leiter der Elektrizität, so daß keine elektrischen Spannungsunterschiede bestehen können.

Zum Trieren dienen Schrotkugeln oder Glasperlen, die man mit Vorteil in einem Becher mit Ausgußschnauze und trichterförmiger Einfüllöffnung aufhebt (Fig. 26). Man umgeht die immerhin umständliche Arbeit des Trierens häufig, wenn man eine Anzahl Gefäße verschiedener Größe, namentlich Kristallisierschalen und auch einige Uhrgläser, genau wägt und das Gewicht mittelst Glastinte auf dem Gegenstande vermerkt; auf diese Weise läßt sich sehr viel Zeit und Mühe ersparen. Beim Einätzen der Zahlen mit Flußsäure oder flußsäurehaltiger Glastinte ist zu beachten, daß ein Glasgefäß durch die Verflüchtigung des Siliciumtetrafluorids merklich an Gewicht verliert, wenn die Schriftzüge zu groß gemacht werden; die Gewichts-differenz einer Kristallisierschale von zirka 20 g Gewicht vor und nach der Ätzung kann 0.5—1.0 cg betragen. Wenn man einen scharfkantigen Splitter Carborundum in einen Bleistab verschmilzt, kann man Schriftzüge auf Glas auch einritzen; es bedarf dazu nicht des teuren Diamantstiftes.

Auf die *Nernstsche* Mikrowage (Fig. 27), die Gewichte bis zu 2 mg mit einer Genauigkeit von 1—2 Tausendstel Milligramm zu bestimmen gestattet, sei hier nur hingewiesen.

II. Volumbestimmung.

Im allgemeinen wendet man bei organisch-chemischen Arbeiten die Ausgangsstoffe einer Reaktion in molekularen Gewichtsverhältnissen an, indem man 1 Mol (Molekulargewicht in Grammen) des einen Körpers mit 1, 2, 3 x Molen des anderen zusammenbringt. Trotzdem kann man sich häufig auch ohne Wage behelfen, nämlich dann, wenn es sich um flüssige Substanzen oder um Lösungen von bekanntem Gehalt handelt. In solchen Fällen — namentlich bei flüssigen Reagenzien, deren spezifisches Gewicht bekannt ist, wie Chloroform, Brom, Benzoylchlorid u. a. — wird zweckmäßig nicht abgewogen, sondern einfacher abgemessen, meistens in kalibrierten Gefäßen.

Das einfachste Meßgefäß — allerdings nur für sehr kleine Substanzmengen — ist aber eine Tropfflasche (Fig. 28). Hat man eine bestimmte Tropfenzahl (etwa 10 oder 20) des betreffenden Reagenzes einmal gewogen, so kennt man das Gewicht des Einzeltropfens und kann dann selbst Bruchteile eines Gramms ohne Mühe zum Reaktionsgemisch fügen. Handelt es sich um stark riechende Stoffe, wie Brom, Acetylchlorid usw., so wird man beim Abmessen nach dieser Methode viel weniger belästigt als beim Abwägen und schont außerdem die Wage. *Emil Fischer*¹⁾ emp-

¹⁾ Über das Purin und seine Methyl-derivate. Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. Jg. 31. S. 2564 (1898).

Damit beim Pipettieren heißer gesättigter Salzlösungen keine Kristallisation in der Pipette eintritt, wurden doppelwandige Pipetten konstruiert (Fig. 33), deren Zwischenwandung nach Art der *Weinhold'schen* Gefäße evakuiert ist, wodurch eine rasche Abkühlung durch Wärmestrahlung verhindert wird.¹⁾

Auch bei Meßkolben schlug *Biltz* eine kugelartige Erweiterung über der Marke vor, damit in den Fällen, in denen eine gewisse Menge Substanz zu einem bestimmten Volum gelöst werden soll, das Mischen zu einer homogenen Flüssigkeit erleichtert wird.

Beim Gebrauch von zylindrischen Glasmensuren (Fig. 34) ist zu beachten, daß die prozentische Genauigkeit der Ablesung um so größer ist, je mehr der Rauminhalt des Zylinders von der Flüssigkeit ausgefüllt wird; daraus folgt die Regel, den Meßzylinder so klein zu wählen, daß ihn

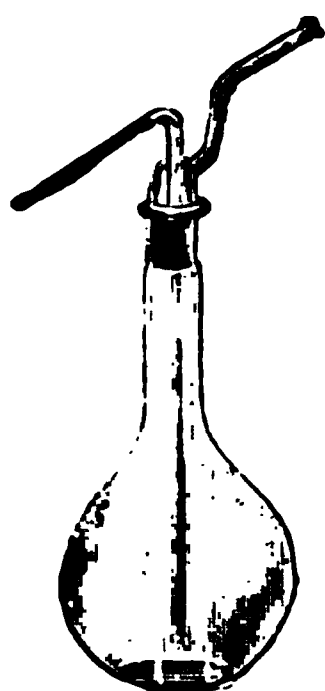


Fig. 31.

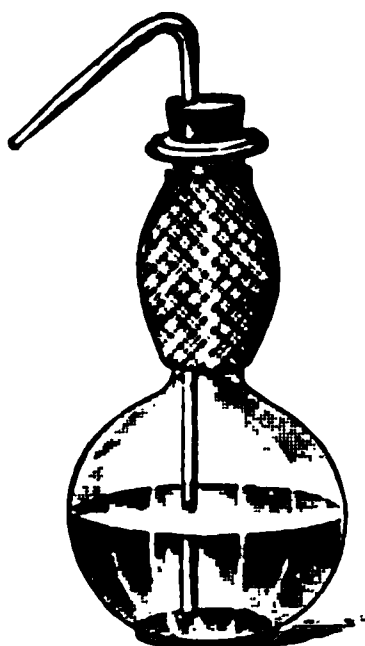


Fig. 32.



Fig. 33.

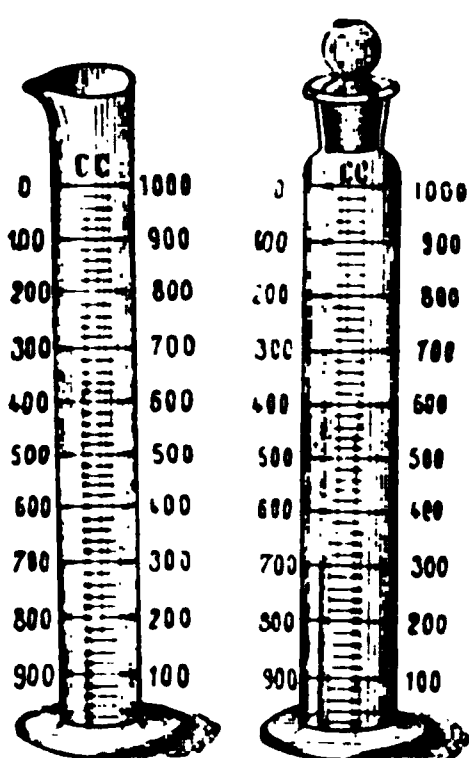


Fig. 34.



Fig. 35.

die betreffende abzumessende Flüssigkeitsmenge möglichst hoch füllt. Mensuren von konischer Form dagegen (Fig. 35) gestatten bei jeder beliebig hohen Füllung eine ungefähr gleich große prozentische Genauigkeit der Ablesung, weil die Teilstriche im unteren Teil des Gefäßes viel weiter auseinander stehen als oben.

Meßpipetten pflegen ebenso wie die Büretten, die ja nur größere, mit Hahn versehene und in einem Stativ eingeklammerte Meßpipetten vorstellen, in $\frac{1}{5}$ oder $\frac{1}{10} \text{ cm}^3$ eingeteilt zu sein: Meßpipetten für 1 cm^3 Inhalt dagegen in $\frac{1}{100} \text{ cm}^3$. Drei Tropfen einer wässrigen Flüssigkeit entsprechen an den gewöhnlichen Büretten etwa 0.1 cm^3 .

Die Mikropipette nach *G. Gabritschewsky*²⁾ ist für Flüssigkeitsmengen von 1 cm^3 und 0.1 cm^3 als Vollpipette graduiert, d. h. besitzt für diese

¹⁾ Doppelwandige Pipette nach *Hüttner*. Chem.-Ztg. Bd. 32. S. 803 (1908).

²⁾ Zur Technik der bakteriologischen Untersuchungen: Graduierte Kapillarpipette zum Abmessen sehr kleiner Flüssigkeitsmengen. Zentralbl. f. Bakteriologie u. Parasitenkunde. Bd. 10. S. 248 (1891); vgl. auch *G. Gabritschewsky*, Ein Beitrag zur Frage der Immunität und Heilung von Infektionskrankheiten. Ebenda. Bd. 10. S. 151 (1891), wo die Pipette zur Zählung von Milzbrandbazillen in Bouillonkulturen diente.

Volumina keine Zwischenmarken, dagegen dient sie für Flüssigkeitsmengen bis 0.01 cm^3 als Meßpipette und ist innerhalb des Intervalls von $0-0.01 \text{ cm}^3$ in Tausendstel Kubikzentimeter eingeteilt. Der Hohlraum dieser Pipette ist eine so enge Kapillare, daß das Arbeiten damit einige Übung erfordert; auch treten bei nicht ganz klaren Flüssigkeiten leicht Verstopfungen des feinen Ganges ein.

Die „hygienische Mikropipette“ nach *W. Weichardt*¹⁾ (Fig. 36) ermöglicht ein sehr exaktes und bequemes Abmessen kleiner Flüssigkeitsmengen (etwa von der Größenordnung eines Kubikzentimeters) unter aseptischen Kautelen: durch Drehen einer



Fig. 36.

b

7

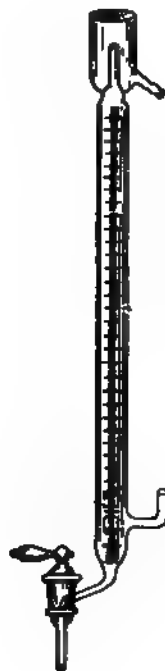


Fig. 37.

Fig. 38.

Fig. 39.

Metallkapsel, die auf dem oberen Teil des Apparates mit Mikrometergewinde luftdicht aufgesetzt ist, wird der Innenraum der Pipette vergrößert bzw. ver-

¹⁾ Über eine neue hygienische Mikropipette. Verhandlungen der Ges. deutscher Naturf. und Ärzte, 80. Vers. zu Köln. Leipzig. F. C. W. Vogel (1909).

und schmalem, dunkel gefärbtem Emailstreifen versehen sind; der Meniskus hat dann die Form zweier, mit der Spitze aufeinander stehender Kegel (Fig. 40).

Neuerdings werden Büretten und die Saugröhren von Pipetten auch mit ovalem Querschnitt angefertigt¹⁾ (Fig. 41); der Vorteil dieser Form liegt darin, daß die Flüssigkeiten einen viel steileren Meniskus bilden, der eine schärfere Ablesung gestattet; außerdem sind die Teilstriche gerade Linien, nicht Halbkreise, und liegen nebst den Ziffern in einer Ebene.

Schließlich soll aber nicht unerwähnt bleiben, daß die alte *Mohrsche* Quetschhahnbürette, wie sie Fig. 42 zeigt, allen Anforderungen des praktischen Gebrauchs durchaus gerecht wird und sich wegen ihrer relativen Billigkeit und Einfachheit überall da empfiehlt, wo Titrierungen nicht gerade täglich vorgenommen werden müssen.

Die Reinigung von gläsernen Meßgeräten geschieht am besten mit einer Mischung von roher englischer Schwefelsäure und Kalium- oder Natriumbichromat und durch sorgfältiges Nachspülen mit gewöhnlichem, dann mit destilliertem Wasser. Man trocknet am raschesten, wenn man einen Luftstrom durch das Gerät saugt und gleichzeitig — mit einer Bunsenflamme vorsichtig fächernd — schwach erwärmt; die durchstreichende — gewöhnlich nicht durch Reinheit ausgezeichnete — Laboratoriumsluft filtriert man durch ein Stückchen Filtrierpapier, das man sich an der Eintrittsstelle der Luft ansaugen läßt. Trocknen mit Alkohol und Äther ist weniger zu empfehlen, weil diese Flüssigkeiten häufig eine dünne Fetthaut hinterlassen.

Praktisch sehr wertvolle Vorschriften über Herstellung, Behandlungsweise und Eichung chemischer Meßgeräte stellt von Zeit zu Zeit die Kaiserl. Normal-Eichungskommission²⁾ auf. Die vielen praktischen Fragen und Streitpunkte, die beim genaueren maßanalytischen Arbeiten auftauchen: ob ein Meßgefäß auf Einguß oder Ausguß geeicht ist, auf welche Temperatur sich das angegebene Volum bezieht, wie lange auf das Abtropfen zu warten ist usw., finden hier ihre Erledigung, indem nach wissenschaftlichen Grundsätzen eine einheitliche konventionelle Regelung der Materie herbeigeführt wird.

Viertes Kapitel.

Mischen.

I. Allgemeines.

Reagieren Substanzen sehr heftig — vielleicht explosiv — miteinander, so ist es nicht nötig, für eine möglichst innige Berührung der

¹⁾ *F. Fischer* und *Röwer*, Flache Meßgeräte. Zeitschr. f. chem. Apparatenkunde. Bd. 1. S. 45 (1905); vgl. Chem. Zentralbl. 1906. I. S. 725.

²⁾ Eichvorschriften für chemische und physikalische Meßgeräte. Verlag von Jul. Springer, Berlin.

einzelnen reagierenden Stoffe zu sorgen, im Gegenteil, durch Hinzumischen von indifferenten Materialien wird man die Substanzteilchen voneinander zu entfernen trachten, um den Ablauf des Prozesses zu mildern und zu verlangsamen. Bei festen Körpern kann man z. B. zu diesem Zweck dem Reaktionsgemisch Seesand beimengen¹⁾, wie es bei der Elementaranalyse leicht verpuffender Substanzen geschieht, oder man wird die reagierenden Stoffe in möglichst verdünnten Lösungen zusammenbringen. Denn die Reaktionsgeschwindigkeit ist unter sonst gleichen Umständen proportional der Konzentration der beteiligten Stoffe.

Ein weiteres wichtiges Hemmungsmittel stürmisch verlaufender chemischer Reaktionen ist durch die Anwendung der künstlichen Kühlung gegeben (vgl. fünftes Kapitel).

Dagegen muß — von den selteneren Fällen abgesehen, daß die Komponenten des Reaktionsgemisches Gase sind, die sich bekanntlich mit großer Schnelligkeit spontan durchdringen, — bei allen träger vor sich gehenden chemischen Prozessen für eine möglichst innige Berührung der reagierenden Substanzen gesorgt werden. Man erreicht dies bei weitem am besten, wenn es möglich ist, — nach dem bekannten alchemistischen Prinzip: *corpora non agunt, nisi fluida* — eine Lösung herzustellen, die ja nach *van't Hoff's* Theorie den gelösten Körper in einer dem gasförmigen Zustande vergleichbaren Form enthält.

Der einfachste Fall ist der, daß sich die eine Komponente des Reaktionsgemisches — ein fester Körper, eine Flüssigkeit oder ein Gas — in der anderen auflöst, ein Prozeß, der durch Temperatursteigerung meistens eine Beschleunigung erfährt. Wenn beide Stoffe bei gewöhnlicher Temperatur fest waren, wird die Lösung bei höherer Temperatur als Schmelze bezeichnet. Ebenso einfach liegt der Fall, wenn beide Stoffe, die miteinander in Reaktion treten sollen, flüssiger Natur sind und sich gegenseitig lösen oder sich in jedem Verhältnis miteinander mischen.

Etwas komplizierter werden die Verhältnisse, wenn diese Voraussetzung der gegenseitigen Löslichkeit der Reaktionskomponenten nicht zutrifft. Man hilft sich dann dadurch, daß man ein gemeinsames, indifferentes, sich an der Reaktion nicht beteiligendes Lösungsmittel²⁾ aufsucht.

Ist dies auch vergeblich — wie z. B. beim Sulfonieren und Nitrieren von Körpern, die in Schwefelsäure und Salpetersäure unlöslich sind, — so muß man sich an der möglichst innigen Berührung der Bestandteile des Reaktionsgemisches durch mechanische Hilfsmittel genügen lassen und auf eine homogene Lösung verzichten.

Feste Körper wird man möglichst fein und innig im Mörser verreiben (vgl. im zweiten Kapitel, S. 14), zwei Flüssigkeiten miteinander

¹⁾ Vgl. z. B. *R. Scholl*, Konstitution und synthetische Verwendung des Knallquecksilbers. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 32. S. 3495 (1899). — *F. Ullmann* und *J. Bielecki*, Über Synthesen in der Biphenylreihe. Ebenda. Jg. 34. S. 2176 (1901) usw.

²⁾ Ungefähr die gleichen, wie beim Umkristallisieren (vgl. sechstes Kapitel), aber weniger zahlreiche Arten.

entweder durch Rühren oder durch Schütteln in nahe Berührung bringen; ebenso wenn eine feste Substanz mit einer Flüssigkeit oder einer Lösung reagieren oder sich darin — wenigstens zum Teil¹⁾ — lösen soll.

Denn „wenn wir dadurch, daß wir zwei verschiedene Stoffe, z. B. zwei Flüssigkeiten, in Berührung bringen, einen chemischen Vorgang zwischen ihnen veranlassen, so wird dieser Vorgang zunächst nur dort stattfinden können, wo die verschiedenen Stoffe in Berührung kommen, nämlich an den Flächen, wo der Stoff A an den Stoff B grenzt. Hierdurch bildet sich alsbald eine Schicht des Produktes zwischen beiden Massen aus, die erst beseitigt oder überschritten werden muß, damit der Vorgang sich fortsetzen kann. Dies geschieht durch Diffusion oder Konvektion. Erstere besteht darin, daß alle Stoffe einer zusammenhängenden Phase das Bestreben haben, sich gleichförmig innerhalb dieser Phase zu verteilen. So wie eine Ungleichförmigkeit vorhanden ist, setzen die Stoffe sich selbsttätig in Bewegung, um die Gleichförmigkeit herzustellen. Diese Vorgänge erfolgen schnell nur über sehr kurze Strecken; so wie es sich auch nur um einige Millimeter handelt, sind sehr erhebliche Zeiten erforderlich. Hier tritt nun die Konvektion oder mechanische Vermengung ein. Durch Umrühren, Schlagen, Quirlen und ähnliche Bewegungen werden die Berührungsflächen der verschiedenen Stoffe beständig vergrößert und nach anderen, bisher unbeteiligten Gebieten der Flüssigkeiten gelegt, so daß vermöge der Wirkung der Diffusion nur noch sehr kurze Wege zurückzulegen sind. Auf solche Weise können die mechanischen Verzögerungen eines chemischen Vorganges weitgehend vermindert werden.“²⁾

Oft verläuft ein chemischer Prozeß daher unvergleichlich viel glatter, wenn man für energische mechanische Durchmischung der Reaktionsmasse sorgt; so erspart man z. B. viel Zeit, wenn man bei der Bereitung von Nitrobenzol, Benzoösulfosäuren usw. einen wirksamen Rührer anwendet.

Neuerdings untersuchte *K. Jablczynski*³⁾ die Beziehung zwischen Rührgeschwindigkeit und Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen und gelangte zu dem Ergebnis, daß die Reaktionskonstante unter gewissen Bedingungen der Tourenzahl des Rührers einfach proportional zu setzen ist.

II. Motore.

Die eleganteste Antriebsvorrichtung zum mechanischen Rühren und Schütteln, wie überhaupt für Laboratoriumsapparate, ist ein Elektromotor von der Art, wie ihn Fig. 43 zeigt. Ein solcher Motor ist fast auf jede beliebige Geschwindigkeit bis zu etwa 2000 Touren pro Minute

¹⁾ Bekanntlich gibt es keine absolut unlöslichen Stoffe.

²⁾ Aus *W. Ostwald*, Prinzipien der Chemie, eine Einleitung in alle chemischen Lehrbücher, Leipzig 1907.

³⁾ Beziehung zwischen der Rührgeschwindigkeit und der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen. Sitzungsbericht der Akad. d. Wissenschaften Krakau. Vgl. Chem.-Ztg. Bd. 32. S. 1093 (1908).

Auch Heißluftmotore (Fig. 45) bewähren sich ausgezeichnet. Gleich den Elektromotoren bedürfen diese Maschinen fast gar keiner Aufsicht, so daß sie auch für Dauerversuche über Nacht durchaus geeignet sind. Ihre Tourenzahl beträgt nur 400—600 Umdrehungen pro Minute, ihre Leistung, die aber durch Kuppelung zweier Maschinen (Fig. 46) verdoppelt werden kann, bis zu $\frac{1}{10}$ PS. Über einen Gasregulator zur Erzielung einer konstanten Umdrehungsgeschwindigkeit von Heißluftmotoren siehe unter Thermoregulatoren (fünftes Kapitel).

Für alle Zwecke, wo ein geringerer Kraftaufwand genügt, sind die *Rabeschen* Wasserturbinen (Fig. 47 u. 48) sehr bequem, die nur an eine Wasserleitung von genügendem Druck angeschlossen zu werden brauchen —, am einfachsten mit Hilfe des Ansatzstückes nach *Schimmel* (Fig. 49 zeigt es in Verbindung mit einer Wasserstrahlpumpe). Diese Motore machen

Fig. 46.

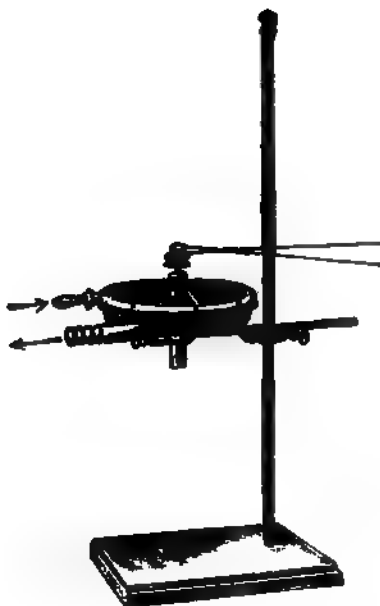


Fig. 47



Fig. 48.



Fig. 49.

je nach der Konstruktion und dem Wasserdruck 2000—8000 Touren in der Minute, verbrauchen 25—30 l Wasser in derselben Zeit und leisten bis zu $\frac{1}{10}$ PS. Wasserturbinen bei Dauerversuchen zu verwenden und z. B. über Nacht laufen zu lassen, ist auch bei sorgfältigster Montierung immer riskant; falls der Zuleitungsschlauch platzt oder sich eine Verbindung löst,

würden sich schon in 5 Stunden wenigstens zirka 1000 l Wasser in den Raum ergießen.

Von anderen Antriebsvorrichtungen sind noch die durch Federkraft betriebenen zu erwähnen, wie sie z. B. zum Rühren in Apparaten für Gefrierpunktsbestimmung zur Verwendung kommen, und die Gas- und Benzinmotore, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann.

III. Rühren.

Den einfachsten Rührer erhält man, wenn man einen Glasstab auf dem einen Ende mehrere Zentimeter lang flach preßt und das flache Stück so umbiegt, daß es — beim Rotieren des Glasstabes um seine Achse — in einer Ebene senkrecht zu seiner breiten Fläche rotiert; auf dem

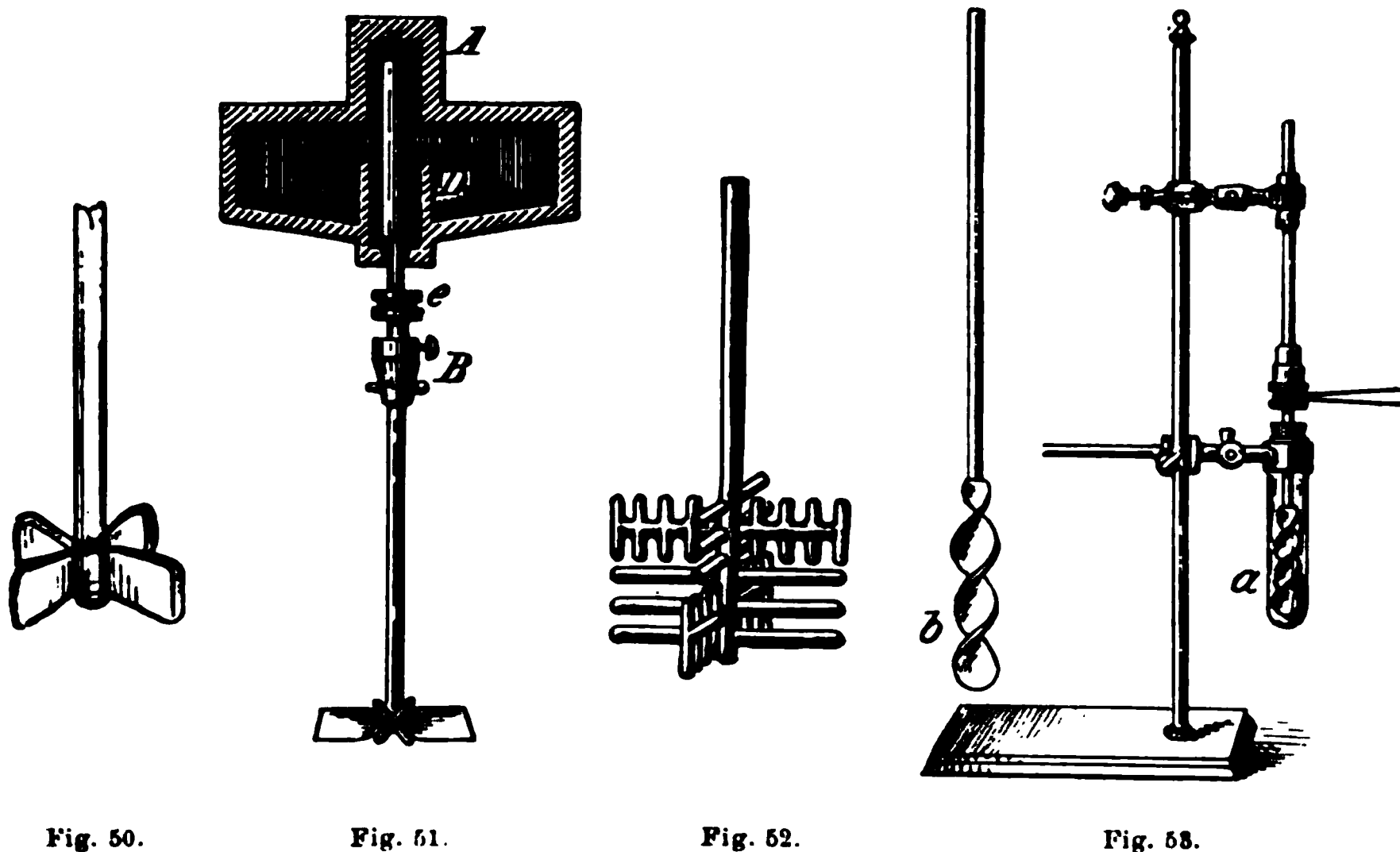


Fig. 50.

Fig. 51.

Fig. 52.

Fig. 53.

anderen Ende des Glasstabes befestigt man mittelst eines Stopfens oder eines Keils eine hölzerne Schnurrolle, um die eine zum Motor führende Gummischnur gelegt wird; als Lager dient ein Stück Glasrohr, das in einem Stativ eingeklammert wird.

Wirksamer ist der Rührer nach *L. Gattermann* (Fig. 50). Einen ähnlichen Rührer, nach *L. Mamlock*¹⁾, direkt mit einer Wasserturbine gekuppelt, zeigt Fig. 51. Durch die Konstruktion von *J. Pieraerts*²⁾ (Fig. 52) erfuhr der Rührer, der in der Brauerei beim Arbeiten im Maischbottich angewendet wird, eine Nachbildung im Kleinen. Besonders für hohe, schmale Gefäße eignet sich der Spiral- oder Schraubenrührer nach *Meyerhoffer* (Fig. 53). Um in enghalsigen Gefäßen einen Rührer einführen zu

¹⁾ Turbine mit direkter Rührvorrichtung. Chem.-Ztg. Bd. 26. S. 985 (1902).

²⁾ Ein neuer Rührer. Chem.-Ztg. Bd. 29. S. 671 (1905).

können, hat *H. Schultze*¹⁾ die in Fig. 54 wiedergegebene Form konstruiert; die Schenkel des Rührers heben sich infolge der Zentrifugalkraft erst beim Rotieren zur horizontalen Lage empor und wirken dann in derselben Weise, wie die oben genannten Rührer.

Außer diesen Rührern, die auf das Reaktionsgemisch eine rein mechanische Wirkung ausüben, gibt es noch solche, deren Wirksamkeit auf der Zentrifugalkraft beruht. *A. Franckenstein*²⁾ schlug den in Fig. 55 abgebildeten Rührer vor, der aus einem Glasrohr leicht herzustellen ist. Im Sinne der Pfeile wird z. B. eine spezifisch leichtere, oben befindliche Flüssigkeit durch die obere Öffnung des Glasrohrs und gleichzeitig eine spezifisch schwerere, unten befindliche Flüssigkeit durch die untere Öffnung des Glasrohrs eingesaugt und infolge der Zentrifugalkraft das Gemenge aus der mittleren Öffnung herausgeschleudert.



Fig. 54.

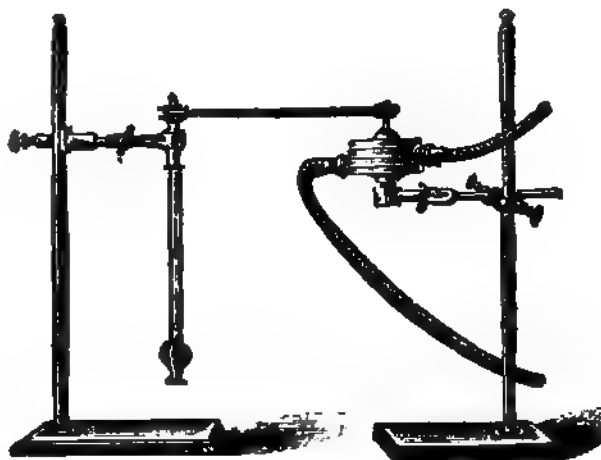


Fig. 55.

Fig. 56.

Auf ähnlichem Prinzip beruhen die ebenfalls recht wirksamen *Wittschen* Rührer³⁾, deren Saugöffnung sich für suspendierte, sich leicht zu Boden setzende Niederschläge usw. unten befindet (Fig. 56), für oben schwimmende, spezifisch leichte Flüssigkeiten usw. dagegen oben (Fig. 57).

Bei allzu dickflüssigen, schlammigen Flüssigkeiten versagen die Zentrifugarührer, indem sich die Löcher zusetzen. In solchen Fällen sind also die zuerst beschriebenen, mechanisch wirkenden Rührer vorzuziehen, oder man benutzt das im folgenden Abschnitt beschriebene Prinzip des Schüttelns.

Zum gleichzeitigen Rühren in einer größeren Anzahl Gefäße, wie es z. B. bei Parallelversuchen nötig werden kann, eignet sich die Rührvor-

¹⁾ Ein neuer Rührer. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Jg. 20. S. 2883 (1896).

²⁾ Neuer Laboratoriumsapparat. Chem.-Ztg. Bd. 20. S. 690 (1896).

³⁾ *Otto N. Witt*: Über einige neue Laboratoriumsapparate. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 26. S. 1696 (1893).

achse unmittelbar unter der Schnurrolle an einer etwas verengten Stelle des Stabes ein Zug ausgeübt, der dem von der Triebsehnur bewirkten entgegengesetzt gerichtet ist und durch die Schrotkugeln auf der Hornschale *f* in seiner Stärke beliebig reguliert werden kann. Für die an der eingezogenen und mit Vaseline geschmierten Stelle der Achse angreifende Sehnur ist eine starke Darmsaiten nötig, für die übrigen Sehnurteile genügt gewöhnlicher Bindfaden. Man erreicht mit der beschriebenen Einrichtung ohne Mühe einen fast reibungslosen und geräuschlosen Gang des Rührers.

*J. W. Brühl*¹⁾ hat eine Apparatur angegeben, mit der am Rückflußkühler siedende Gemische gerührt werden können (Fig. 61). Zur Abdichtung der ohne weiteres verständlichen Konstruktion genügt statt Quecksilber oft Wasser oder Paraffinöl. Ist die siedende Flüssigkeit nicht allzu flüchtig und das gläserne Achsen-

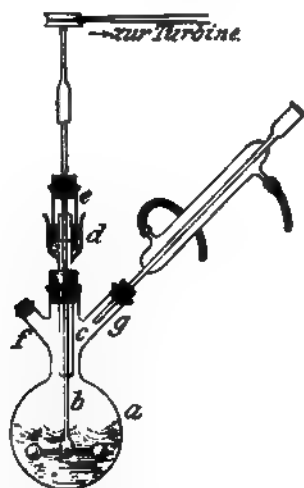


Fig. 61.

Fig. 62.

Fig. 63.

lager des Rührers eng und lang, so ist eine besondere Abdichtung des Lagers durch eine Flüssigkeit überhaupt unnötig, und es genügt ein durchbohrter Stopfen, durch den das Führungsrohr mit der Welle hindurchgeht.

Zum Rühren siedender Flüssigkeiten, in die man zeitweise ein festes Reagens nachtragen will, eignet sich die von *Emil Fischer*²⁾ angegebene Apparatur, deren Handhabung sich aus der Fig. 62 ergibt.

Eine ähnliche, ebenfalls von *Emil Fischer*³⁾ vorgeschlagene Einrichtung, die in Fig. 63 dargestellt ist, erlaubt, Reaktionsgemische, die gegen den

¹⁾ Über einen Schüttel- und Rührapparat. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 37. S. 923 (1904).

²⁾ Anleitung zur Darstellung organischer Präparate. Braunschweig (Vieweg). 7. Aufl. (1905). S. 23.

³⁾ Über die Karbomethoxyderivate der Phenolkarbonsäuren und ihre Verwendung für Synthesen. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 41. S. 2682 (1908).

dabei gleichzeitig zu erwärmen oder zu kühlen, durch das in Fig. 67 abgebildete Schüttelgefäß¹⁾, das in einem mit Filz ausgekleideten Holzkästchen auf jede beliebige Schüttelmaschine gesetzt werden kann. Der Apparat besteht aus einem walzenförmigen, je nach seiner Größe etwa $\frac{1}{4}$ —1 l

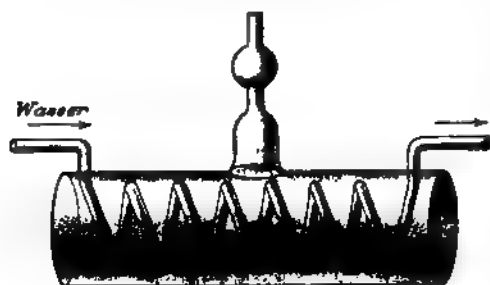


Fig. 67.

Flüssigkeit fassenden Glasgefäß, das seiner ganzen Länge nach von einer Glasschlange durchzogen ist; das Schüttelgefäß wird mit dem Reaktionsgemisch durch den Einfülltrichter beschickt, der dann bei chemischen Prozessen, die unter Gasentwicklung verlaufen, mit geeigneten Gasmeßapparaten verbunden werden kann; durch die kugel-

artige Erweiterung des Turmes wird ein Herausspritzen der Flüssigkeit auch bei heftigster Schüttelbewegung vollkommen vermieden. Indem durch das gläserne Schlangenrohr des Apparates kaltes oder warmes Wasser²⁾, Dampf oder eine unter 0° abgekühlte Salzlösung — letztere mittelst einer Pumpe in beständigem Kreislauf³⁾ — geleitet wird, läßt sich in weiten Grenzen jede beliebige Temperatur während der Dauer der Operation innehalten (vgl. Fig. 68). Das Schlangenrohr erfüllt daneben noch einen zweiten wichtigen Zweck: infolge des Widerstandes, den es der bewegten Flüssigkeit bietet, bewirkt es eine überaus feine Zerteilung derselben, so daß z. B. ein Gemisch von Benzol und Wasser augenblicklich zu einer feinen homogenen Emulsion zerschlagen wird.

Wichtig ist ferner, daß man jederzeit das Reaktionsgemisch überblicken, also

Fig. 68.

¹⁾ R. Kempf, Ein Schüttelgefäß mit Innenkühlung und Gasableitung. Chem.-Ztg. Bd. 30. S. 475 (1906).

²⁾ Über Warmwasserbereitung siehe fünftes Kapitel.

³⁾ Ausgezeichnete Dienste in allen solchen Fällen, wo ein rascher Strom Thermostatenflüssigkeit zirkulieren soll, dürfte die Zentrifugalpumpe von R. Luther leisten; vgl. „Eine Laboratoriumspumpe“. Chem.-Ztg. Bd. 32. S. 267 (1906).

und Schwefelsäure nicht mehr zusammen; und andererseits ist ein Knallgasgemisch, das eine Temperatur von ca. 2500° hat, chemisch gänzlich indifferent, während es bei gewöhnlicher Temperatur die heftigsten Explosionen hervorruft: denn bereits oberhalb 1200° beginnt selbst eine so stabile Verbindung wie Wasser sich zu dissoziieren, und bei noch höheren Temperaturen ist es überhaupt nicht mehr existenzfähig.

Aber auch fern von ihren extremen Grenzen nach unten und nach oben: bei mittleren Wärmegraden spielt die Temperatur bei allen chemischen Prozessen eine wesentliche Rolle, indem sie die Reaktionsgeschwindigkeit stark beeinflusst, und zwar hat man als allgemeine gesetzmäßige Regel gefunden, daß sich eine chemische Reaktion im Bereiche der gewöhnlichen Temperatur etwa 2—3mal so rasch abspielt, wenn die Temperatur um 10° steigt.

Nach dieser sogenannten R.-G.-T.-Regel kann man die Zeitdauer vieler Reaktionen bei tiefen und bei hohen Temperaturen angenähert vorhersagen; z. B. hat man experimentell gefunden, daß bei der Wassersynthese 50 Minuten erforderlich sind, um bei 509° 0.15% eines Volums Knallgas in Wasser zu verwandeln; bei 9° ist — nach der R.-G.-T.-Regel berechnet — zu dem gleichen Effekt ein Zeitraum von 450 Billionen Jahren nötig, bei 1009° dagegen weniger als eine oktilliontel Sekunde, d. h.: in dem einen Falle tritt praktisch überhaupt keine Reaktion ein, im anderen eine Explosion.

Oft beeinflusst die Temperatur, die während eines Versuches innegehalten wird, nicht bloß die Reaktionsgeschwindigkeit, sondern auch den Reaktionsverlauf: so tritt z. B. beim Chlorieren aromatischer Verbindungen in der Kälte das Halogen in den Kern, bei erhöhter Temperatur aber in die Seitenkette ein.

Diese Abhängigkeit chemischer Reaktionen von der Temperatur spiegelt sich auch in allen biochemischen Prozessen wieder; nur tritt infolge der Labilität vieler Verbindungen, an die das Leben besonders geknüpft zu sein scheint, noch insofern eine Komplikation hinzu, als das Existenzbereich derartiger Verbindungen bezüglich der Temperatur sehr beschränkt ist. Das Aufhören des Lebens der Warmblüter bei nur geringer Änderung der Bluttemperatur und das Ersterben des meisten Pflanzenlebens mittlerer Breitengrade in der kalten Jahreszeit muß darauf zurückgeführt werden.

Im übrigen folgen auch die Lebensvorgänge im allgemeinen der oben erwähnten Regel, wonach sich die chemische Reaktionsgeschwindigkeit verdoppelt bis verdreifacht, wenn die Temperatur um 10° steigt. Läßt sich doch überhaupt die Theorie der lebenden Zelle auf den allgemeinen Prinzipien der Physik und Chemie aufbauen, deren logische und experimentelle Methoden mit allen ihren Konsequenzen auch auf die Lebensvorgänge anwendbar sind. Die Kohlensäureassimilation der grünen Pflanzen z. B. wurde an einem Blatte von *Prunus laurocerasus* bei verschiedenen Temperaturen zwischen 0° und 37° gemessen und die genannte Regel durchaus bestätigt gefunden. Ähnlich bestätigende Beobachtungen liegen bezüglich der Kohlen

dioxydgasentwicklung aus einer Zuckerlösung durch die Einwirkung von Hefe vor¹⁾, ferner bezüglich des Wachstums tierischer Eier nach der Befruchtung und bezüglich der Herzschräge von Kaltblütern (Schildkröte).

Diese Beispiele mögen genügen, um die Wichtigkeit der Temperaturregulierung bei allen chemischen Arbeiten darzutun.²⁾

Die Methoden, nach denen im Laboratorium Reaktionsgemische gekühlt oder erhitzt werden, beschreibe ich nun in der Reihenfolge steigender Temperaturen in der Weise, daß ich mit den Verfahren beginne, die die tiefsten Temperaturen zu erreichen gestatten, und mit denen schließe, die zu den höchsten Hitzegraden führen; ich beginne also mit den verflüssigten Gasen und schließe mit dem *Moissanschen* Ofen.

II. Kühlmittel.

Am meisten dem absoluten Nullpunkt genähert hat sich wohl bisher *H. Kamerlingh Onnes*³⁾, indem er mittelst flüssiger Luft ein Kühlbad von flüssigem Wasserstoff herstellte und hiermit zum ersten Male Helium in den flüssigen Zustand überführte. Der flüssige Wasserstoff zeigte eine Temperatur von -258° , das siedende Helium eine solche von -268.5° . Die niedrigste Temperatur, die erreicht wurde, war 3° (abs.).

James Dewar hat Maschinen angegeben, mittelst derer man innerhalb verhältnismäßig kurzer Zeit 2—3 l flüssigen Wasserstoff erhält.

Allgemein zugänglich und viel gebraucht ist jetzt die im Handel befindliche flüssige Luft.⁴⁾ Sie wird in zwei-, drei- oder vierwandigen *Weinholdschen* oder *Dewarschen* Gefäßen aufbewahrt (Fig. 70—73), die transportfähig in einem mit Filz ausgekleideten Drahtkorb (Fig. 74) untergebracht, in Deutschland auch mit der Bahn versandt werden können.

Die mehrwandigen evakuierten Gefäße sind zuerst von *Weinhold* angegeben worden. *Dewar* schlug später vor, den äußeren Glasmantel innen zu versilbern, um so die Wärmestrahlung zu vermindern; dafür mußte man aber den Nachteil der Undurchsichtigkeit in Kauf nehmen, ein Nachteil, der die Gefäße für manche Zwecke unbrauchbar macht. Neuerdings sind von *A. Stock*⁵⁾ *Weinholdsche* Gefäße vorgeschlagen worden, deren doppelte Wandung nicht evakuiert, sondern mit einem leicht verdichtbaren Dampf,

¹⁾ Wenn deren Menge selbst konstant gehalten wurde; andernfalls trat natürlich infolge der ebenfalls stark wachsenden Hefeentwicklung eine viel raschere Steigerung der Kohlendioxydmenge ein, als es obige Regel verlangt.

²⁾ Vgl. auch *Jul. Meyer*, Die Bedeutung der Lehre von der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit für die angewandte Chemie. Leipzig 1908 (Akad. Verl.-Ges.).

³⁾ Die Verflüssigung des Heliums. Chem.-Ztg. Bd. 32. S. 901 (1908); vgl. auch die Verhandlungen des I. internationalen Kälte-Kongresses in Paris vom 5.—10. Oktober 1908.

⁴⁾ Vgl. *O. Kausch*, Herstellung, Verwendung, Aufbewahrung flüssiger Luft. 3. Aufl. Weimar.

⁵⁾ Verfahren zur Erhaltung der Eigentemperatur von Stoffen aller Art, z. B. Aufbewahren flüssiger Luft mittelst eines doppelwandigen, wärmeisolierenden Gefäßes. D. R. P. Nr. 189.832.

Festes Kohlendioxyd allein siedet nach Versuchen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt bei -78.8° .

Das in Stahlflaschen komprimierte flüssige Ammoniak des Handels kann auch als Kühlbad dienen.¹⁾ Läßt man es aus der geneigten Bombe in ein Weinholdgefäß fließen, so behält es darin dauernd eine Temperatur, die mehrere Grade unter seinem Siedepunkt bei Atmosphärendruck (-33.7°) liegt und die man noch weiter erniedrigen kann, wenn man einen Wasserstoffstrom durch die Flüssigkeit hindurchleitet und damit deren Verdampfung beschleunigt.

Noch bequemer gelangt man zu relativ niedrigen Temperaturen mit Hilfe von gestoßenem Eis, indem man dieses oder besser Schnee mit kristallisiertem Calciumchlorid, verdünnter Schwefelsäure, absolutem Alkohol oder Kochsalz mischt. Die tiefste Temperatur, nämlich -54.9° , wird durch Mischen von 100 Teilen $\text{CaCl}_2 + \text{Aq.}$ mit 70 Teilen Schnee erreicht; das Salz muß fein gepulvert, der Schnee trocken sein. Gleiche Gewichtsteile der beiden Stoffe geben nur -29° , haben aber einen über doppelt so hohen Abkühlungswert, d. h. das Vermögen, unter sonst gleichen Umständen die doppelte Anzahl Kalorien Wärme zu absorbieren.

Die tiefste Temperatur, die beim Mischen von Schwefelsäure von 0° mit Schnee theoretisch erreicht werden kann, beträgt -37° und entsteht beim Mischen von 1 Teil Säure von 65.5% H_2SO_4 mit 1.1 Teilen Schnee. Nach anderen Angaben erniedrigt ein Gemenge von 1 Teil Schnee mit 1 Teil verdünnter kalter Schwefelsäure die Temperatur von -6° auf -50° .

Bei Vermischung von Schnee mit absolutem Alkohol tritt eine Temperaturerniedrigung von 0° auf -30° ein.

Am meisten gebraucht wird die Kältemischung aus Schnee oder Eis und Kochsalz, zu ungefähr gleichen Teilen, die -22° erreichen läßt.

Auch ohne Eis, bloß mit Wasser, kann man zu tiefen Temperaturen gelangen, so z. B. zu -16° , wenn man 1 Teil Ammoniumnitrat in 1.3 Teilen Wasser auflöst.

Oft genügt schon als Kühlmittel, das infolge seiner großen latenten Schmelzwärme einen großen Kühlwert besitzt, zerstoßenes Eis allein, so in allen Fällen, wo verdünnte wässrige Lösungen auskristallisieren sollen. Auch wenn es sich darum handelt, chemische Reaktionen von langer Dauer bei möglichst konstanter Temperatur vor sich gehen zu lassen, ohne daß eine ständige Regulierung und Beaufsichtigung des Kühlbades nötig ist, ist Eis oder eine Mischung von Eis und Wasser das beste Kühlmittel. Vielfach empfiehlt es sich, Eis aus destilliertem Wasser sich selbst herzustellen; man kann dieses reine Eis mit den zu kühlenden Flüssigkeiten usw. in direkte Berührung bringen, z. B. beim Zentrifugieren und Filtrieren, ohne eine Verunreinigung der Substanz befürchten zu müssen.

¹⁾ Vgl. z. B. *A. Stock*, Die Reaktion zwischen Phosphorpentasulfid und Ammoniak. Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. Jg. 39. S. 1967 (1907). Siehe auch *H. Teichmann*, Komprimierte und verflüssigte Gase. W. Knapp, Halle a. d. S. 1908.

dessen Prinzip unter anderem auch der Verwendung von Äther, Äthylchlorid usw. als lokale Anästhetika und der technischen Eisbereitung, z. B. in der *Carréschen* Kältemaschine, zugrunde liegt. Saugt man durch ein Gefäß mit Äther einen raschen Luftstrom, so sinkt die Temperatur auf -20° , mit Methylchlorid erhält man nach derselben Methode sogar -53° .

Übersicht der Kühlmittel,
nach steigenden Temperaturen geordnet.¹⁾

Flüssiges Helium	-268.5°
Flüssiger Wasserstoff	-258°
Flüssige Luft	-190°
Festes Kohlendioxyd + Alkohol im Vakuum	-100°
Festes Kohlendioxyd + Äther	-90°
Festes Kohlendioxyd	-78.8°
Festes Kohlendioxyd + 85.5%iger Alkohol	-68°
7 Teile Schnee + 10 Teile kristallisiertes Chlorcalcium	-54.9°
Festes Kohlendioxyd + 78%iger Alkohol	-53°
Methylchlorid, rasch verdunstend	-53°
1:1 Teil Schnee + 1 Teil 65.5%ige Schwefelsäure	-37°
Flüssiges Ammoniak	-33.7°
Schnee + absoluter Alkohol	-30°
1 Teil Schnee + 1 Teil kristallisiertes Chlorcalcium	-29°
1 Teil Schnee + 1 Teil Kochsalz	-22°
Äther, rasch verdunstend	-20°
1 Teil Ammoniumnitrat + 1.3 Teile Wasser	-16°
Eis	$\pm 0^{\circ}$

III. Heizquellen.

Die Erzeugung von Temperaturen, die über der gewöhnlichen Zimmerwärme liegen, geschieht entweder auf chemischem oder auf physikalischem Wege: im ersteren Falle dienen exotherme chemische Prozesse, die unter so starker Wärmeentwicklung verlaufen, daß sich glühende Gase bilden, d. h. eine Flamme entsteht, zum Heizen, im anderen Falle gelangt die *Joulesche* Wärme des elektrischen Stromes zur Ausnutzung.

1. Chemisches Heizen.

Die in den Steinkohlen aufgespeicherte Sonnenenergie liefert die gewöhnlichste chemische Heizquelle: das Leuchtgas, das - im „Bunsenbrenner“ automatisch mit Luft gemischt - im Laboratorium fast ausschließlich zum Heizen dient.

¹⁾ Die beigefügten Temperaturen sollen nur einen ungefähren Anhalt geben: bei den verflüssigten Gasen ist der Siedepunkt bei Atmosphärendruck vermerkt, durch Beschleunigung der Verdampfung sind natürlich weit niedrigere Temperaturen zu erreichen (vgl. oben, S. 43).

Die fast unzähligen Laboratoriumsgasbrenner, die seit *Bunsen* vorgeschlagen wurden, benutzen insgesamt das Prinzip des ursprünglichen Bunsenbrenners und unterscheiden sich — manchmal nicht zum Vorteil — nur in nebensächlichen Dingen von diesem.

Wichtig für den gewöhnlichen einflammigen Bunsenbrenner ist das Vorhandensein einer „Sparflamme“ und ferner eines kurzen konischen Schornsteins aus Eisenblech, den man auf einem dreiarmigen Halter aufsetzt (Fig. 82), damit die Flamme vor Zugluft geschützt ist und ruhiger brennt. Ferner empfiehlt sich ein als langer Hebel ausgebildeter Hahn, der sich mit Leichtigkeit selbst mit dem kleinen Finger regieren läßt.

Beim Arbeiten mit geringer Flammenhöhe muß gewöhnlich auch die Luftzuführung durch Verkleinern der Zuglöcher mittelst der am Fuß des Brenners befindlichen Hülse verringert werden, da sonst die Flamme leicht unter Entwicklung eines an Acetylen erinnernden Geruchs „durchschlägt“. Man vermeidet dies auf einfache Weise auch dadurch, daß man die



Fig. 82.



Fig. 83.



Fig. 84.

Brennerrückwand mit einem kleinen Drahtnetz bedeckt, das nach Art der *Davy*'schen Sicherheitslampen wirkt.

Die Verringerung der Luftzufuhr beim Kleinstellen des Gashahnes geschieht automatisch in den von *Finkener* vorgeschlagenen Brennern (Fig. 83); das Mischungsverhältnis von Leuchtgas und Luft bleibt bei jeder Stellung des Regulierhahnes das gleiche, so daß die Flamme auch bei niedrigstem Stande nicht zurückschlägt.

Eine praktische Regulierbarkeit sowohl des Gasstromes wie der Luftzuführung besitzen die sogenannten Teclubrenner¹⁾ (Fig. 84).

Die Gasbrenner nach *F. Allihn*²⁾ (Fig. 85) tragen auf dem Brennerrohr ein Drahtgewebe aus Nickeldraht und erzeugen statt der gewöhnlichen langgestreckten Bunsenflamme eine breite, kurze, in allen Teilen

¹⁾ *Nic. Teclu*, Ein neuer Laboratoriumsbrenner. Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 45. S. 281 (1892) und Zeitschr. f. analyt. Chemie. Bd. 31, S. 428 (1892); vgl. auch: Zur Kennzeichnung der Flamme. Journal f. prakt. Chemie. Bd. 44. S. 246 (1891).

²⁾ Gasbrenner mit verstellbarem Brennerrohr zur Erzeugung einer in allen Teilen gleich heißen Flamme. Chem.-Ztg. Bd. 19. S. 426 (1895).

chemische Reaktionswärme eines Gemisches von Aluminium und Eisenoxyd oder ähnlichen Stoffen, z. B. zum Schweißen von Stahl, benutzt und von allen Heizquellen zwar vielleicht nicht die höchsten Hitzegrade, wohl aber sicherlich auf bequemste Art die größten Wärmemengen in räumlicher und zeitlicher Konzentration liefert; die erreichbare Temperatur wird sich von der des *Moissan'schen* Ofens nicht sehr viel unterscheiden und ist z. B. bei der Darstellung von Chrom aus Chromoxyd und Aluminium schätzungsweise auf 3000° zu veranschlagen. Das Verfahren benutzt die Eigenschaft des Aluminiums, ein Wärmeakkumulator zu sein: die große Menge elektrischer Energie, die bei seiner Abscheidung aufgewendet wurde, wird in Form von Wärme wieder ausgelöst; das Thermitverfahren kann mithin als eine indirekt elektrische Methode bezeichnet werden.

2. Physikalisches Heizen.

Die Heizung nach physikalischen Methoden geschieht ausschließlich auf elektrischem Wege, und zwar durch Ausnutzung der *Jouleschen* Wärme, die beim Durchgange des elektrischen Stromes durch Medien in um so höherem Maße entsteht, je größeren Widerstand er findet. Äußerst dünne Platinfolie z. B. ist ein geeignetes Material, so daß man damit Muffel- und Tiegelöfen, Trockenschränke, Porzellanröhren usw. auf jede beliebige Temperatur bis 1500° erhitzen kann.

Unter Verwendung eines Iridiumrohres hat man elektrisch heizbare Öfen konstruiert, die bis 2100° erhitzt werden können.

Für manche Zwecke ist auch die unter dem Namen Kryptol im Handel befindliche körnige Widerstandsmasse recht geeignet; in besonders dafür konstruierten Öfen soll man mit dieser Heizmasse, die aus einem grusartigen Gemisch — vielleicht von Graphit und Ton — besteht, bis über 2000° erhitzen können. Prinzipielle Vorzüge der Kryptolheizung vor den Platinfolieöfen bestehen darin, daß ein Durchbrennen des Heizkörpers ausgeschlossen und eine sehr vielseitige Verwendungsmöglichkeit gegeben ist. Andererseits sollen die Stromkosten sehr hoch sein.

Die verschiedenen Konstruktionen der elektrisch heizbaren Öfen im einzelnen beschreibe ich im 5. Abschnitt dieses Kapitels.

Ein vorzügliches Material für die Beheizung von Röhren, Bechergläsern u. dgl. ist der die Elektrizität schlecht leitende Draht aus Nickelin, Manganin oder Constantan. Umkleidet man z. B. ein Becherglas zunächst mit Asbestpapier, umwickelt es dann spiralig mit einem der genannten Drähte und bringt als Isolierschicht nach außen darüber Asbestpappe an, so erhält man ein ausgezeichnetes elektrisch heizbares Luftbad (vgl. den 5. Abschnitt dieses Kapitels, S. 61).

Gitterförmige Gewebe nach *C. Schniewindt* (Neuenrade i. Westf.) aus Constantandraht, der mit Asbest umwickelt ist, können ähnlichen Zwecken dienen (Fig. 108).

Eine originelle Heizungs-methode, nämlich mit elektrischen Glühlampen, speziell zum Erhitzen und Abdestillieren niedrig siedender Flüssig-

*E. Thilo*¹⁾ gab die in Fig. 126 dargestellte Apparatur an. *S. P. Beebe* und *B. H. Buxton*²⁾ konstruierten ein ähnliches Heizbad speziell für serologische Zwecke (Seruminaktivierung und Sterilisierung). Das durch eine Glühlampe geheizte Wasserbad (Fig. 127) läßt sich mittelst eines kleinen Rheostaten leicht auf jede beliebige Temperatur bis 90° auf $\frac{1}{10}^{\circ}$ konstant einstellen.

Neuerdings gab *W. Thörner*³⁾ eine Heizvorrichtung mit elektrischen Glühlampen an (Fig. 128). Er verwendet dazu Erlenmeyerkolben mit starker Einbauchung des Glasbodens; die 16kerzigen — am besten außen mattierten oder geschwärzten — Glühlampen ragen zur Hälfte in diese Einbauchung

Fig. 126.

Fig. 128.

hinein und sind in Tonblumentöpfen fest eingesetzt. Die Abbildung stellt die Verwendung der Heizmethode für die Extraktion in *Soxhletschen* Apparaten (vgl. VI. Kap., unter Extrahieren) dar.

Abarten der oben beschriebenen Trockenkästen sind die Thermostaten, deren Innenraum ohne besondere Aufsicht dauernd eine beliebige

¹⁾ Ein elektrischer Heizapparat für gefahrloses Abdestillieren von Äther. Chem.-Ztg. Bd. 25. S. 685 (1901).

²⁾ Einige neue Laboratoriumsapparate. Americ. Journ. of Physiology. Vol. 14. p. 10 (1903). — Vgl. Chem. Zentralbl. 1905. II. S. 733.

³⁾ Apparat zur gefahrlosen Erhitzung leicht entzündlicher und flüchtiger ätherischer Flüssigkeiten bei der Extraktion oder Destillation. Zeitschr. f. chem. Apparatenkunde Bd. 3. S. 11 (1906).

sich bei dem kleinen Wasservolumen bereits in wenigen Sekunden Dampf. Dagegen sind sie als Wasserbäder — im eigentlichen Sinne des Wortes — wegen ihres beschränkten Innenraumes in den meisten Fällen unbrauchbar.

Ohne den Anschluß an eine Wasserleitung und ohne ein Abflußrohr nötig zu haben, behalten die Wasserbäder nach *W. Dittmar*¹⁾ und die nach *Bettendorf* ein konstantes Niveau. Die Konstruktion erhellt aus der Abbildung (Fig. 153). Der Vorzug dieser Bäder besteht darin, daß man von einem zufälligen Versagen der Wasserleitung oder dem Zusetzen des Abflußrohrs oder des Wasserleitungshahns unabhängig wird, was besonders bei Dauerversuchen über Nacht in Betracht kommt. Verwendet man zum Speisen dieser Bäder destilliertes Wasser, so wird jede Kesselsteinbildung vermieden. Ferner ist der Wasser- und Gasverbrauch viel geringer als bei den vorher erwähnten Wasserbädern, bei denen beständig warmes Wasser nutzlos

Fig. 152.

Fig. 153.

abfließt und dafür entsprechend viel kaltes Wasser von neuem erwärmt werden muß.

Eine *Mariottesche* Flasche in Verbindung mit einem Kupferkessel ergibt ebenfalls ein rationelles Wasserbad, bei dem nur soviel Wasser nachfließt, als wirklich verdampft. Eine *Mariottesche* Flasche genügt eventuell für alle Wasserbäder eines ganzen Laboratoriumssaals.²⁾

Für Parallelversuche usw. leistet ein größeres Dampfbad, wie es Fig. 154 darstellt, gute Dienste und ist der entsprechenden Anzahl Einzelbäder weit vorzuziehen — einerseits wegen der geringeren Raumbeanspruchung, andererseits wegen der größeren Einfachheit der Beaufsichtigung und der verhältnismäßig geringeren Anschaffungskosten.

¹⁾ Wasserbäder aus Porzellan. Chem.-Ztg. Bd. 15. S. 1467 (1891).

²⁾ Vgl. *J. Volhard*, Verheuerte Laboratoriumsapparate. *Liebigs Annal. d. Chemie u. Pharm.*, Bd. 284. S. 233 (1895).

5. Die übrigen Flüssigkeitsbäder.

Als Badflüssigkeit für Flüssigkeitsbäder, die eventuell auch für Temperaturen über 100° dienen sollen, kommen folgende Flüssigkeiten in Betracht. Die Siedepunkte sind daneben vermerkt, jedoch liegt die Temperaturgrenze, bis zu der die Badflüssigkeit benutzt werden kann, bei Glycerin-, Öl- und Schwefelsäurebädern wegen deren Gehalt an Wasser oder anderen Verunreinigungen oft erheblich niedriger.

Gesättigte Natriumkarbonatlösung . .	104.6°
„ Natriumchloridlösung . . .	108°
„ Natriumnitratlösung . . .	120°
„ Kaliumkarbonatlösung . . .	135°
„ Calciumchloridlösung . . .	180°
„ Zinkchloridlösung . . .	300°
Anilin	182°
Glycerin	ca. 290°
Öl (Rüböl)	300°
Schwefelsäure (konzentriert) . . .	338°
Petroleum	60 325°

Calciumchloridlösung greift auf die Dauer Kupfer stark an, so daß man diese Badflüssigkeit in emaillierten Töpfen anwenden muß.

Zum Arbeiten bei konstanten Temperaturen sind die Salzlösungen sehr bequem: von Zeit zu Zeit muß nur das verdampfte Wasser ersetzt werden.

Anilin wird vielfach auch als Dampfbad verwendet, z. B. in der Weise, wie es Fig. 159 zeigt. *a* ist ein zylindrisches Kupfergefäß von 65 cm Höhe und 13 cm lichter Weite mit überspringendem starkem Rande, welcher durch einen Eisenring verstärkt ist. Auf diesen ist der Aufsatz *b* mit Hilfe der Schrauben *c* und eines zwischengelegten Ringes von Asbestpappe dicht aufgesetzt. In den zwei Tuben des Deckels befinden sich ein Thermometer und ein Luftkühlrohr. Im unteren Teile des Bades ist ein durchlöcherntes Kupferblech angebracht, auf welchem das eiserne Rohr *d* ruht. In dem Bade befinden sich 200–250 g Anilin, welche durch direkte Flamme so stark erhitzt werden, daß das Thermometer, wenn es etwa 20 cm in das Bad hineintaucht, den Siedepunkt des Anilins anzeigt.¹⁾

Glycerin siedet wegen seines Wassergehaltes meist schon weit unter dem Siedepunkt des reinen Produkts; zwischen 160° und 170° bleiben Glycerinbäder länger durchsichtig als Öl- und Schwefelsäurebäder.

Fig. 159.

Ölbäder dürfen wegen ihrer Feuergefährlichkeit nicht lange ohne Aufsicht erhitzt werden: durch Überkochen derselben sind wiederholt große Brände entstanden.

¹⁾ Emil Fischer, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate. Vieweg & Sohn, Braunschweig. 7. Aufl. 1905. S. 74.

Konzentrierte Schwefelsäure als Badflüssigkeit wird fast ausschließlich für Schmelzpunktsbestimmungen benutzt; vgl. hierüber das siebente Kapitel.

A. Stock¹⁾ schlägt zum Erhitzen von Reagenzgläschen bei beliebigen Temperaturen zwischen 60° und 325° ein Petroleumdampfbad vor (Fig. 160). Rohpetroleum, wie es auch in den *Volhardschen* Schießöfen²⁾

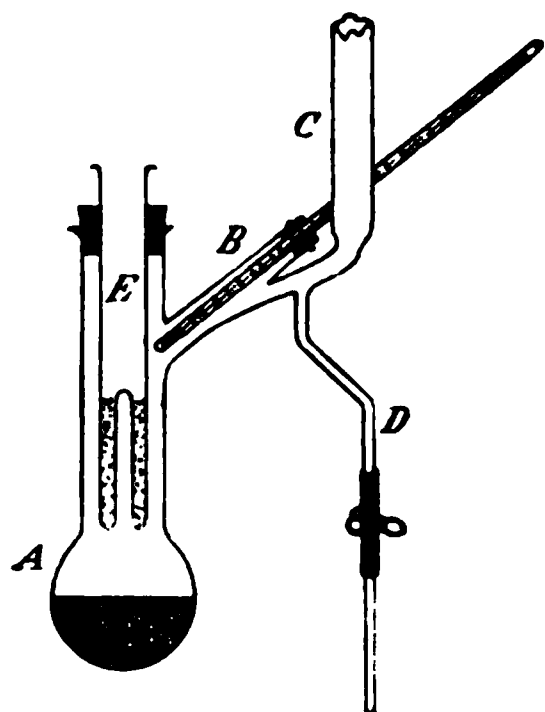


Fig. 160.

Verwendung findet, wird in dem Kölbchen A zum Sieden erhitzt. Seine Dämpfe umspülen das zur Aufnahme der Substanz dienende Gefäß E³⁾ und das Thermometer B; in dem Luftkühler C werden sie kondensiert. Das Abflußröhrchen D mit Schlauch und Quetschhahn gestattet, die Petroleumfraktionen so lange abzulassen, bis der gewünschte Siedepunkt erreicht ist. Wird dann der Quetschhahn geschlossen, so wirkt C von nun an als Rückflußkühler, und die Temperatur bleibt innerhalb weniger Grade konstant. Zur Erniedrigung der Siedetemperatur gibt man von dem abgelassenen Destillat durch C wieder zu. Es läßt sich in dieser Weise der Apparat auf beliebige Temperaturen zwischen 60° und 325° einstellen.

Auch manche bei gewöhnlicher Temperatur feste Körper lassen sich mit Vorteil zu Badfüllungen benutzen, sofern die gewünschte Badtemperatur über dem Schmelz- und unter dem Siedepunkt der angewendeten Substanz liegt. Die folgende Zusammenstellung verzeichnet einige derartige Stoffe:

	Schmelzpunkt	Siedepunkt
Paraffin	ca. 30—60°	ca. 380° ⁴⁾
Naphthalin	80°	218°
Diphenylamin	54°	310°
Schwefel	115°	448·4°
Zinkchlorid (wasserfrei)	250°	gegen 400°
54·5% Kalisalpeter + 45·5% Natronsalpeter ⁵⁾	218°	—
Woodsches Metall	71°	—
Rooses Metall	95°	—
1 Teil Blei + 1 Teil Zinn	200°	—
Blei	gegen 300°	1510°

Naphthalin und Diphenylamin sind bereits als Heizdampf für doppelwandige Luftbäder (vgl. S. 61) erwähnt worden. Für noch höhere

¹⁾ Die Reaktion zwischen Phosphorpentasulfid und Ammoniak Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 39. S. 1994 (1906).

²⁾ Vgl. VI. Abschnitt dieses Kapitels (S. 84).

³⁾ Natürlich ist auch ein gewöhnliches Reagenzglas verwendbar.

⁴⁾ Nachdem man die niedriger siedenden Anteile abdestilliert hat.

⁵⁾ Eutektische Mischung.

Temperaturen findet ebenso Schwefeldampf Anwendung, der in langen, senkrecht stehenden, unten zugeschmolzenen Glasröhren durch Sieden von Schwefel erzeugt und durch die Luftkühlung im oberen Teil des Rohres wieder kondensiert wird.

Bei höherer Temperatur sind Metallbäder den meisten Flüssigkeitsbädern vorzuziehen, weil sie keine übelriechenden oder gar brennbaren Dämpfe entwickeln, und weil wegen der großen Leitfähigkeit der Metalle für Wärme eine gleichmäßigere Temperatur im Bade herrscht. Bei den übrigen Flüssigkeitsbädern ist eine mechanische Rührvorrichtung nötig, um eine möglichst gleichmäßige Temperaturverteilung im Bade zu erzielen, bei den Metallbädern ist dies unnötig. Andererseits stört oft die Undurchsichtigkeit dieser Bäder; alle bleihaltigen Bäder müssen ferner unter einem gut ziehenden Abzug benutzt werden wegen der Gesundheitsgefährlichkeit der bei höherer Temperatur sich entwickelnden Bleidämpfe.

Für niedere Temperatur — unter 200° etwa — ist *Roses* oder *Woodsches* Metall anzuwenden, für höhere Temperaturen bedient man sich der Billigkeit halber eines Metallgemisches aus Blei und Zinn oder reinen Bleis (vgl. die Tabelle).

Als Gefäße dienen für diese Bäder gußeiserne Schalen, in denen man fast bis zum Glühen erhitzen kann.

Da gelegentlich kleine Metallteilchen an den Glasgeräten haften bleiben, wenn man sie aus dem Bade herausnimmt, schlugen *W. Smith* und *G. Wm. Davies*¹⁾ als Gegenmaßregel vor, den in das Metall tauchenden Teil der Glasoberfläche vorher an einer leuchtenden Gasflamme mit Lampenruß zu bedecken.

6. Trockene Bäder.

Vielfach genügen auch unschmelzbare Stoffe, deren Teilchen leicht beweglich zueinander sein müssen, zur Füllung von Heizbädern. Zu diesen sogenannten trockenen Bädern benutzt man gewöhnlich flache eiserne Schalen und beschickt sie entweder mit feinem Seesand — wegen dessen schlechter Wärmeleitung nur in dünner Schicht — oder mit Graphitgrus, der wesentlich besser leitet, oder endlich mit gesiebten Gußeisenspänen, die die Wärme noch besser leiten, sich aber leicht oxydieren.

Die trockenen Bäder werden immer mehr durch einfache Asbestplatten oder Drahtnetze — eventuell in mehrfacher Lage übereinander — verdrängt: denn diese Geräte haben ungefähr die gleiche Wirkung, sind aber einfacher und sauberer.

Immerhin gewährt ein Sandbad von der praktischen Konstruktion, wie sie *Rüdorff* vorgeschlagen hat (Fig. 161), für viele Zwecke großen Nutzen. Ein Sicherheitssandbad nach *Holde* für feuergefährliche Flüssigkeiten zeigt Fig. 162.

¹⁾ Ueber Pyren. Journ. of the chem. society. 1880 (1). p. 416.

nicht dicht bleiben. Bevor man eine Druckflasche vorsichtig öffnet, muß sie völlig erkaltet sein.

Das Erhitzen eines Reaktionsgemisches unter Druck am Rückflußkühler kann so geschehen, daß man auf das obere Ende des Kühlrohrs mittelst eines Korkes ein 2mal rechtwinklig gebogenes Glasrohr aufsetzt und dieses in ein hohes Standgefäß eintauchen läßt, das mit einer Quecksilberschicht von passender Höhe beschickt ist.

2. Schießröhren.

Weit höhere Drucke und Temperaturen anzuwenden gestattet die gebräuchlichste Methode des Erhitzens unter Druck, nämlich die Methode, die Substanzen in Glasröhren einzuschmelzen (Einschluß-, Bomben-, Schießröhren) und diese in besonders konstruierten Öfen oder Bädern (Schieß-, Bombenöfen, Wasserbadkanonen) zu erhitzen.

Gegen langsam wirkenden Druck ist Glas sehr widerstandsfähig: Röhren von 2 mm Wandstärke und 10 bis 20 mm lichter Weite halten über 100 Atmosphären Druck aus — ein fehlerfreies, d. h. von Schrammen, Blasen, Sandkörnern usw. freies Glas und vorsichtiges Erwärmen und Wiederabkühlen vorausgesetzt.

Fig. 168.

Über die Beschickung, das Zuschmelzen, das Erhitzen und Wiederöffnen der Röhren findet sich Näheres im Abschnitt über organische Elementaranalyse (vgl. C. Brahm u. J. Wetzel).

Man benutzt meistens für Schießröhren Kaliglas; jedoch genügt außer bei quantitativen Bestimmungen fehlerfreies und sogenanntes doppeltgeköhltes Natronglas vollkommen und ist wegen seiner Billigkeit und der bequemer Handhabung vorzuziehen.

Um übermäßigen Gasdruck zu vermeiden, empfiehlt es sich oft, nicht auf einmal alle gaserzeugende Substanz einzufüllen. Bewirkt Brom z. B. eine Entwicklung von Bromwasserstoff, so setzt man zunächst nur $\frac{1}{3}$ des gesamten Broms zum Reaktionsgemisch, öffnet nach beendigter Reaktion das Rohr, fügt das zweite Drittel Brom hinzu, schmilzt wieder zu usw.; überhaupt vermindert man die Gefahr des Springens der Einschlußröhren dadurch beträchtlich, daß man nach einiger Zeit das Erhitzen unterbricht, - - eventuell noch bevor die beabsichtigte Höchsttemperatur erreicht ist - -, die bis dahin gebildeten Gase herausläßt und erst dann wieder weiter erhitzt.

Um die Tension des Reaktionsgemisches beim Schließen und Öffnen der Röhre möglichst weit zu erniedrigen, ist es häufig von großem Nutzen, die Schießröhre stark zu kühlen, am besten mit flüssiger Luft, ein Verfahren, das unbedingt notwendig ist beim Arbeiten mit verflüssigten wasserfreien Gasen, z. B. mit Salzsäure, Schwefeldioxyd, Ammoniak u. a.¹⁾

¹⁾ Vgl. A. Stock und B. Hoffmann, Über das Arbeiten mit verflüssigten Gasen. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 36. S. 895 (1903); ferner Emil Fischer und E. Frank-

Will man unter höherem Druck erhitzen, als ihn bei der eingehaltenen Temperatur das Reaktionsgemisch selbst hervorruft, so kann man indifferente, niedrig siedende Flüssigkeiten beimengen, deren Tension schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur bedeutend ist.

Die folgende Tabelle ¹⁾ gibt hierüber Aufschluß.

Druck in Atmosphären	Wasser	Äther	Chloroform
2	bei 121°	bei 56°	bei 83°
4	.. 144°	.. 80°	.. 109°
6	.. 159°	.. 96°	.. 127°
8	.. 171°	.. 109°	.. 141°
10	.. 180°	.. 119°	.. 152°

Die beim Arbeiten mit Blausäure im Einschlußrohr notwendigen Vorsichtsmaßregeln, die natürlich mutatis mutandis auch für andere giftige Stoffe gelten, hat *J. U. Nef*²⁾ beschrieben.

Sollen die Gase, die sich in Schießröhren gebildet haben, aufgefangen werden, so kann man nach den Angaben von *L. Carius*³⁾ und von *E. Salkowski*⁴⁾ verfahren.

Um eine in Wasser schwer lösliche Substanz aus der Bombenröhre bequem herauszulösen, befestigt man die letztere mit der Öffnung nach unten über einer Schale und läßt durch eine lange, passend gebogene Zuleitungsröhre einen kräftigen Dampfstrahl eintreten; die konzentrierte Lösung tropft dann kontinuierlich in die untergestellte Schale.

Das automatische Auslaugen des Rohrinhalts kann auch so geschehen, daß man die Röhre mit Wasser anfüllt, sie mit dem Finger verschließt, umkehrt und in eine mit Wasser gefüllte Schale eintauchen läßt. Nach Freigabe der Rohröffnung bildet sich dann eine Zirkulation des Wassers aus: die gesättigte Lösung sinkt nach unten, frisches Wasser steigt nach oben, bis Gleichgewicht eintritt, d. h. bis die gesamte Wassermenge gesättigt ist. An Stelle des Wassers lassen sich natürlich auch andere Lösungsmittel anwenden.

Das Entwickeln von Chlor, Jodwasserstoffsäure, Ammoniak usw. im Einschlußrohr selbst wird im achten Kapitel behandelt.

land Armstrong, Über die isomeren Acetohalogenderivate der Zucker Ebenda. Jg. 35. S. 835 (1902).

¹⁾ Aus *Lassar-Cohn*, Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien. 4. Aufl. 1906. S. 95.

²⁾ Über das zweiwertige Kohlenstoffatom . . . *Liebigs Annal. d. Chemie u. Pharm.* S. 287. 358 (1895).

³⁾ Über die Zersetzung der Salpetersäure in der Wärme. *Liebigs Annal. d. Chemie u. Pharm.* S. 169, 319 (1873).

⁴⁾ Weitere Beiträge zur Theorie der Harnstoffbildung . . . *Zeitschr. f. physiol. Chemie.* Bd. 4. S. 64 (1880).

Sicherheitsventil mit Laufgewicht besitzt und durch einen eisernen Bügel mit Zentralschraube auf den Kessel aufgepreßt wird; Asbest- oder Bleiringe sorgen für dichten Abschluß.

Fig. 175 zeigt den bekannten *Papinschen* Topf (aus Gußeisen, innen weiß emailliert), Fig. 176 einen Autoklaven mit Rührwerk.

Auch metallene Autoklaven in Röhrenform (Fig. 177) sind an Stelle der immerhin leicht springenden Glasröhren oft von Nutzen, vorausgesetzt, daß das betreffende Reaktionsgemisch das Metall (Gußstahl, Phosphorbronze, Aluminiumbronze usw.) nicht angreift.¹⁾

L. Gattermann verwendet *Mannesmannröhren*, die auf dem einen Ende zugeschweißt, auf dem anderen Ende mit einem Gewinde versehen sind; die Dichtung der Verschluskapsel geschieht mit metallischem Blei.

*Wl. Ipatiew*²⁾ hat einen Apparat konstruiert, mit dem sich Versuche bei 400 Atmosphären Druck und bei Temperaturen bis 625° ausführen lassen.

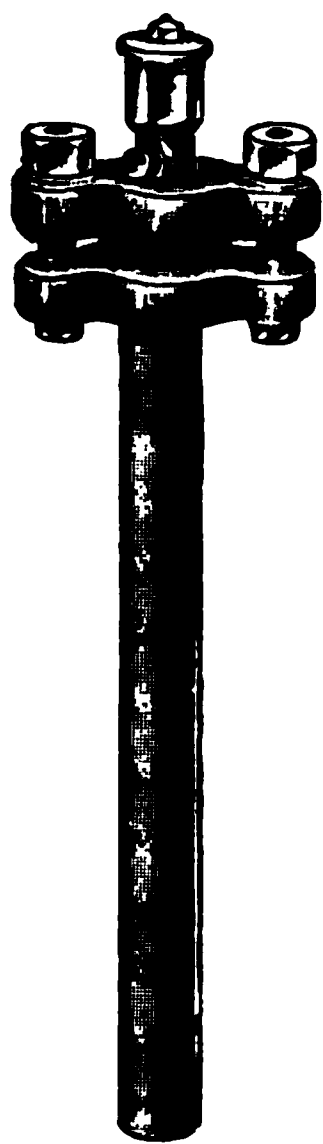


Fig. 177.

VII. Temperaturmessung.

Die Temperatur wird hauptsächlich bestimmt:

1. mit Flüssigkeitsthermometern, die Quecksilber, Kalium-Natrium, Alkohol, Toluol, Petroläther oder Pentan enthalten;
2. mit Gasthermometern, die mit Luft, Wasserstoff oder Helium gefüllt sind;
3. auf elektrischem Wege, entweder mit Thermoelementen oder mit Hilfe von Widerstandsmessungen;
4. auf kalorimetrischem Wege;
5. mit optischen Instrumenten;
6. mittelst der Methode der Probekörper;
7. durch Tensionsmessung einer Flüssigkeit.

Hier können nur die ersten drei Methoden der Temperaturmessung etwas eingehender behandelt, die übrigen nur summarisch gestreift werden.

1. Flüssigkeitsthermometer.

Die gewöhnlichen Quecksilberthermometer sind ungefähr zwischen — 35° und + 350° brauchbar; bei tieferen Temperaturen gefriert, bei höheren siedet das Quecksilber.

Für chemische Zwecke kommen entweder Instrumente mit Milchglasskala (Einschlußthermometer) oder solche mit der Teilung auf der

¹⁾ Vgl. z. B. *Pfungst*, D. R. P. 56.816.

²⁾ Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 37. S. 2983 (1904).

Röhre (Stabthermometer) in Betracht. Die Stabthermometer sind zwar gegen mechanische Beanspruchung (Druck und Stoß) widerstandsfähiger als die Einschlußthermometer, haben aber im übrigen diesen gegenüber sehr viel Nachteile: Zunächst springen sie bei jähem Temperaturwechsel viel leichter, sodann ergeben sie weit eher parallaktische Fehler bei der Ablesung, weil sich die Quecksilbersäule hinter einer konvexen Skala befindet, statt unmittelbar auf der Teilung, ferner folgen sie Temperaturschwankungen wegen ihrer verhältnismäßig großen Glasmasse weit langsamer, und schließlich ist die Skala durch chemische oder physikalische Einflüsse leicht verwischbar und wird daher häufig unleserlich.

Um auch oberhalb 350° Quecksilberthermometer in gewöhnlicher Weise verwendbar zu machen, wurde der Siedepunkt des Quecksilbers dadurch erhöht, daß in das Kapillarrohr über dem Quecksilberfaden ein indifferentes Gas unter Druck eingefüllt wurde; außerdem mußte eine Glasorte mit einem möglichst hohen Erweichungspunkt und einem möglichst niedrigen Ausdehnungskoeffizienten angewendet werden.

Die ersten derartigen Thermometer waren aus Jenaer Thermometerglas 16 III angefertigt und enthielten Stickstoff, der bei Zimmertemperatur ungefähr den Druck einer Atmosphäre ausübte; der Raum der Kapillare über dem Quecksilberniveau war so bemessen, daß infolge der Kompression des Stickstoffs durch das emporsteigende Quecksilber dieses selbst bei 450° noch nicht ins Sieden kam.

*F. Allihn*¹⁾ stellte fest, daß bei andauerndem Erhitzen auf ca. 300° sich das Jenaer Glas bezüglich der thermischen Nachwirkungsdilatationen etwa doppelt so günstig verhielt, wie das gewöhnliche Thüringer Glas.

Für noch höhere Temperaturen, nämlich bis 550°, kamen dann Thermometer in den Handel, die aus Jenaer Thermometerglas 59 III (Borosilikatglas, vgl. das erste Kapitel, S. 4) hergestellt und mit Kohlendioxyd von nahezu 20 Atmosphären Druck gefüllt waren.²⁾

Der letzte Schritt auf diesem Wege führte schließlich zu Quecksilberthermometern aus Quarzglas, die mit Stickstoff von 60 Atmosphären Druck gefüllt sind und bis 720° verwendet werden können. Jedoch lassen sich derartige Quarzthermometer bis jetzt nur von begrenzter Länge anfertigen, weil die Herstellung einer gut kalibrischen Röhre aus Quarz schwierig ist: sie umfassen nur das Temperaturintervall von 300—750°, sind in $\frac{1}{10}$ -Grade geteilt und haben statt einer Milchglasskala eine solche aus Nickelstahl.³⁾

¹⁾ Über das Ansteigen des Eispunktes bei Quecksilberthermometern aus Jenaischem Normalglas. Zeitschr. f. analyt. Chemie. Bd. 28. S. 435 (1889) und Bd. 29. S. 381 (1890).

²⁾ *Wiebe*, Über die Verwendung des Quecksilberthermometers in hohen Temperaturen. Zeitschr. f. Instrumentenkunde. Bd. 10. S. 209 (1890). — *Ferner O. Schott*, Thermometerglas. Ebenda. Bd. 11. S. 330 (1891). — *A. Mahlke*, Verwendung des flüssigen Kohlendioxyds zur Herstellung hochgradiger Quecksilberthermometer. Ebenda. Bd. 12. S. 402 (1892). — *A. Mahlke*, Über die Messung der Temperaturen bis 550°. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 26. S. 1815 (1893). — *M. v. Recklinghausen*, Über das neue Quecksilberthermometer für Temperaturen bis 550°. Ebenda. Jg. 26. S. 1514 (1893).

³⁾ *C. Siebert*, Über hochgradige Thermometer aus Quarzglas. Zeitschr. f. Elektrochemie. Bd. 10. 158 (1904).

Bei allen diesen Quecksilberthermometern für sehr hohe Temperaturen macht sich der große Übelstand bemerkbar, daß die Korrektion wegen des herausragenden Quecksilberfadens, die sich schwer genau bestimmen läßt, außerordentlich groß zu sein pflegt, bei Schmelzpunktsbestimmungen z. B. 40° betragen kann (vgl. siebentes Kapitel).

Um bei genaueren Bestimmungen den Fehler wegen des herausragenden Fadens so klein wie möglich zu machen, sind Sätze von Thermometern, von denen jedes nur ein kleinen Temperaturbereich umfaßt, von verschiedenen Seiten vorgeschlagen worden, so von *Zincke, Graebe, Anschütz, Allihn, Kahlbaum* u. a. Solche „abgekürzte“ Thermometer sind namentlich für genaue Schmelzpunkts- und Siedepunktsbestimmungen unentbehrlich und vielfach im Gebrauch.

Es lassen sich Quecksilberthermometer, die auf $1/100^{\circ}$ genau abzulesen gestatten, leicht herstellen.

Quecksilberthermometer mit elektrischen Kontaktstellen finden sich im V. Abschnitt dieses Kapitels (S. 68) beschrieben; spezielle Quecksilberthermometer für Molekulargewichtsbestimmungen werden von anderer Seite (siehe *H. Friedenthal*) behandelt.

Flüssigkeitsthermometer, die mit anderen Flüssigkeiten als Quecksilber gefüllt sind, dienen vorzugsweise zur Messung entweder sehr hoher oder sehr niedriger Temperaturen.

Für hohe Temperaturen schlugen *E. C. C. Baly* und *J. C. Chorley*¹⁾ Thermometer vor, die statt Quecksilber die flüssige Kalium-Natriumlegierung enthalten, und die — hergestellt aus einem Resistenzglas, welches Rotglut verträgt, — bis ca. 650° brauchbar sind; die Legierung gefriert bei -8° und siedet erst bei ca. 700° . Der Raum oberhalb der Legierung ist mit Stickstoff von solchem Druck gefüllt, daß der Druck im Innern gleich dem Atmosphärendruck ist, wenn das Gefäß glühend wird und daher etwas erweicht.

Zur Messung von Temperaturen unterhalb des Erstarrungspunktes des Quecksilbers dienen Thermometer, die mit Alkohol, Toluol, Petroläther oder Pentan gefüllt sind.

Bis -100° dient als Thermometerfüllung vorzugsweise das von *P. Chappuis*²⁾ empfohlene Toluol, für noch tiefere Kältegrade der von *F. Kohlrausch*³⁾ angegebene Petroläther, der selbst in flüssiger Luft (ca. -190°) noch nicht erstarrt. Nach *R. Rothe*⁴⁾ empfiehlt sich statt

¹⁾ Ein neues Thermometer für höhere Temperaturen. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 27. S. 470 (1894).

²⁾ Über die Thermometer zur Messung tiefer Temperaturen. *Wiedemanns Annal. d. Phys. u. Chem. (N. F.)* Beiblätter. Bd. 17. S. 538 (1893).

³⁾ Über ein Thermometer für sehr tiefe Temperaturen und über die Wärmeausdehnung des Petroläthers. *Wiedemanns Annal. d. Phys. u. Chem. (N. F.)* Bd. 60. S. 463 (1897).

⁴⁾ Über ein Flüssigkeitsthermometer für sehr tiefe Temperaturen. *Zeitschr. f. Instrumentenkunde*. Bd. 22. S. 192 (1902).

Petroläther mehr technisches Pentan, das beim Gebrauch als Thermometerflüssigkeit selbst beim Siedepunkt der flüssigen Luft keine festen Auscheidungen oder Trübungen zeigt.

2. Gasthermometer.

Die Gasthermometer beruhen auf der Messung entweder des Druckes, den ein konstantes Gasvolumen bei verschiedenen Temperaturen ausübt, oder des Volumens, das ein unter konstantem Druck stehendes Gas bei verschiedenen Temperaturen einnimmt. Als Gas kommen Luft, Wasserstoff oder — für die niedrigsten Temperaturen in der Nähe des absoluten Nullpunktes — Helium zur Anwendung, als Material für das Gasgefäß je nach der zu messenden Temperatur Glas, Porzellan oder — für die höchsten Hitzegrade bis 1150° — Platiniridium.

Das Gasthermometer ist im Gebrauch verhältnismäßig umständlich, so daß es im allgemeinen nur zur Kontrolle von Quecksilberthermometern dient oder bei so hohen oder so tiefen Temperaturen benutzt wird, wo die letzteren versagen.

Jedoch kann auch bei biochemischen Arbeiten gelegentlich ein Gasthermometer sich als sehr nützlich erweisen und in speziellen Fällen sogar die einzig brauchbare Methode der Temperaturmessung darstellen. Die Möglichkeit nämlich, das Gefäß des Gasthermometers beliebig groß wählen zu können, macht dasselbe geeignet, von größeren Räumen die wahre Durchschnittstemperatur anzugeben.

Das zu diesem Zweck von *N. Zuntz* konstruierte und von *C. Oppenheimer*¹⁾ zuerst erprobte „Thermobarometer“ besteht aus einem über 2 m langen, verzinnnten Kupferrohr, das an dem einen Ende verschlossen, am anderen mit einem empfindlichen Manometer verbunden ist, und durchzieht in Windungen den ganzen Raum, dessen Durchschnittstemperatur gemessen werden soll: mithin ein Luftthermometer darstellend.

H. Goldschmidt und *Victor Meyer*²⁾ gaben ein sehr einfaches Luftthermometer an, das eventuell auch bei chemischen Arbeiten zur Verwendung kommen kann.

3. Elektrische Thermometer.

Durch große Einfachheit im Gebrauch, durch ihre Anwendbarkeit in den weitesten Temperaturgrenzen, durch außerordentliche Empfindlichkeit und durch die Möglichkeit, die Temperatur weit ab von der zu messenden Stelle am Instrument abzulesen, zeichnen sich die elektrischen Methoden

1) Über die Anteilnahme des elementaren Stickstoffs am Stoffwechsel der Tiere. *Biochem. Zeitschr.* Bd. 1. S. 177 (1906); ausführlicher: ebenda, Bd. 4. S. 423 (1907).

2) Über Gasdichtebestimmung. *Berichte d. Deutschen chem. Gesellsch.* Jg. 15. S. 137 (1882).

der Temperaturmessung aus. Es gibt deren zwei prinzipiell verschiedene; die eine — die thermoelektrische Methode — beruht darauf, daß ein elektrischer Strom entsteht, wenn in einem geschlossenen Kreis von Metallen oder Metallegierungen eine der Berührungs- oder Lötstellen eine andere Temperatur hat als die übrigen; die andere — die Widerstandsmethode — beruht darauf, daß der elektrische Leitungswiderstand eines Drahtes von seiner Temperatur abhängt.

Die thermoelektrische Methode dient hauptsächlich zur Messung hoher Temperaturen zwischen 300° und 1600°; die Thermoelemente bestehen z. B. aus Eisen-Konstantan, Nickel-Eisen, Neusilber-Eisen oder — für sehr hohe Hitze- grade — aus Platin-Platinrhodium, Platin-Platiniridium (Pyrometer nach *Le Chatelier*), Iridium-Iridiumruthenium usw., und die Temperatur wird direkt an einem geeichten Zeiger-galvanometer (Fig. 178) abgelesen.¹⁾

Fig. 178.

Die Widerstandsmethode²⁾ benutzt meistens einen Widerstandsdraht aus Platin; sie übertrifft infolge der Präzision der Widerstands-messungen die Genauigkeit des Quecksilber-thermometers um das Zehnfache: die Tem- peratur läßt sich mit ihrer Hilfe auf $\frac{1}{1000}^{\circ}$ genau bestimmen, und Tem- peraturunterschiede sind noch in weit engeren Grenzen nachweisbar. *W. C. Heraeus* hat ein Quarzglas-Widerstandsthermometer konstruiert, das zwischen -200° und +700° verwendbar ist.

Ein wesentlicher Vorzug der elektrischen Temperaturmessung vor den übrigen Methoden besteht — außer in den schon oben genannten — in der Geschwindigkeit, mit der sie die momentane Temperatur anzeigt; das relativ träge Quecksilberthermometer und mehr noch die umfang- reichen Luftthermometer bedürfen stets einer verhältnismäßig langen Zeit, bis sie sich mit der zu messenden Temperatur ins Gleichgewicht gesetzt haben. Die Widerstandsmethode hat z. B. *Dodo Rancken*³⁾ zur Messung der

¹⁾ Vgl. z. B. *F. Hirschson*, Verbesserungen an elektrischen Pyrometern. *Zeitschr. f. chem. Apparatenkunde*. Jg. 2. S. 622 (1907).

²⁾ Vgl. z. B. *A. Campbell*, Direkt ablesbare Widerstandsthermometer. *Philos. Mag.* (6.) Bd. 9. S. 719 und *Chem. Zentralbl.* 1905 I. S. 1683. Ferner: *Morris W. Travers* und *A. G. C. Gwyer*, Vergleich der Platintemperaturskala mit der Normaltemperaturskala zwischen 444° und 190°. *Proc. Royal Soc. London*. Vol. 74. p. 528 und *Chem. Zentral- blatt*. 1905 I. S. 1683. — Siehe auch *James Dewar*, Widerstandsthermometer bei der Temperatur des siedenden Wasserstoffes. *Proc. Royal Soc. London*. Vol. 73. p. 244 (1904); vgl. *Chem. Zentralbl.* 1904. I. S. 1313.

³⁾ *Dodo Rancken* und *Rob. Tigerstedt*, Zur Kenntnis der Temperatur im mensch- lichen Magen. *Biochem. Zeitschr.* Bd. 11. S. 36 (1908); vgl. *Chem. Zentralbl.* 1908. II. S. 530 und *D. Rancken* und *R. Tigerstedt*, Weiteres über die Temperatur im Magen des

Temperatur im menschlichen Magen benutzt; die Empfindlichkeit des „Bolometers“, das durch eine Fistel in den Magen eingeführt wurde, war so eingestellt, daß 1 mm an der Galvanometerskala 0.0215° Temperaturdifferenz anzeigte.

4. Die übrigen Methoden der Temperaturmessung.

Die Temperaturmessung auf kalorimetrischem Wege kommt für das chemische Laboratorium kaum in Betracht. Abgewogene Körper von bekannter Wärmekapazität (Platin, Eisen) werden auf die zu messende Temperatur gebracht, in gewogener Wassermenge abgekühlt und aus der Temperaturerhöhung des Kalorimeterwassers die gesuchte Temperatur berechnet. *Thomas Carnelley*¹⁾ hat diese Methode zur Schmelzpunktsbestimmung hochschmelzender Körper angewandt.

Die optische Temperaturmessung findet nur bei sehr hohen Temperaturen Anwendung, bei denen sichtbare Strahlen ausgesendet werden. Das Spektralpyrometer nach *W. Hempel*²⁾ und das optische Pyrometer nach *H. Wanner*³⁾, das bis + 2000° geeicht wird, dienen für die in Rede stehende Art der Wärmemessung.

Eine sehr einfache und elegante Methode, die Temperatur zu bestimmen, besteht ferner darin, daß man eine Anzahl Substanzen von bekanntem Schmelzpunkt der zu messenden Temperatur aussetzt und aus dem Schmelzen eines oder mehrerer der gewählten Stoffe auf die Temperatur schließt, die mindestens gleich den Schmelzpunkten der geschmolzenen Körper sein muß, aber auch höher sein kann. Aus dem Umstand, daß ein äußerst feiner Platindraht in der heißesten Stelle der Bunsenflamme eben schmilzt, läßt sich z. B. deren Temperatur auf zirka 1800° bestimmen. Der Gebrauch der *Segerschen* Kegel in der Tonindustrie ist das bekannteste Beispiel für diese natürlich nur indirekte Art der Temperaturmessung.

Ein einfaches und empfindliches Thermometer für tiefe Temperaturen schlugen *A. Stock* und *C. Nielsen*⁴⁾ vor; dieses Instrument beruht auf der Messung der Tension flüssigen Sauerstoffs und dient zur Bestimmung von Temperaturen zwischen - - 183 und - - 200°; Temperaturdifferenzen von $\frac{1}{100}$ ° können mit aller Sicherheit beobachtet werden.

Menschen. Skand. Arch. f. Physiol. Bd. 21. S. 80; vgl. Chem. Zentralbl. 1908. II. S. 1451. Die bolometrische Methode wurde nach *St. R. Benedict* und *J. F. Snell* angewendet; vgl.: Eine neue Methode, um Körpertemperaturen zu messen. *Pflügers Archiv f. d. ges. Physiol.* Bd. 88. S. 492 (1901).

¹⁾ Über Bestimmung hoher Schmelzpunkte mit besonderer Rücksicht auf die der Metallsalze. *Journ. of the Chemical Society.* Vol. 29. I. p. 490 (1876).

²⁾ Über Messung hoher Temperaturen mittelst des Spektralapparates. *Zeitschr. f. angewandte Chemie.* 1901. S. 237.

³⁾ Über die Messung hoher Temperaturen. *Chem.-Ztg.* Bd. 25. S. 1029 (1901).

⁴⁾ Ein einfaches und empfindliches Thermometer für tiefe Temperaturen. *Ber. d. Deutschen chem. Ges.* Jg. 39. S. 2066 (1906).

Die Bestimmung der Temperatur von flüssiger Luft durch Ermittlung ihres spezifischen Gewichts mit Hilfe von Schwimmern ist bereits im II. Abschnitt dieses Kapitels (S. 42) behandelt worden.

Sechstes Kapitel.

Trennen und Reinigen.

Hat man einen chemischen Prozeß sich abspielen lassen und erscheint die Reaktion bis zum gewünschten Punkte gediehen, so handelt es sich immer zunächst darum, aus dem mehr oder weniger kompliziert zusammengesetzten Reaktionsgemisch die einzelnen Reaktionsprodukte, die sich gebildet haben, zu isolieren, d. h. sie von den unverändert gebliebenen Ausgangsstoffen zu trennen und die Hauptprodukte von den Nebenprodukten zu sondern. Dies geschieht mit Hilfe physikalischer oder chemischer Trennungsmethoden. Man gelangt so meistens erst zu „Rohprodukten“, die dann einem Reinigungsprozeß unterzogen werden müssen.

Da „Reinigen“ auch stets in einem „Trennen“ besteht, sollen hier die Trennungs- und Reinigungsmethoden — hauptsächlich nach ihrer apparativen Seite — im Zusammenhang dargelegt werden, und zwar nach dem Einteilungsprinzip, das bereits in der Einleitung (vgl. S. 2) aufgestellt wurde. Selbstverständlich darf aber dem Schema zuliebe nicht logisch Zusammengehörendes in der Darstellung auseinander gerissen werden; so wird z. B. das Auswaschen von Niederschlägen gleich beim Filtrieren im Abschnitt I behandelt, statt im Abschnitt IV, wie es nach der Systematik eigentlich geschehen müßte.

I. Trennen auf Grund verschiedenen Aggregatzustandes.

Feste und flüssige Stoffe werden auf Grund der spezifischen Unterschiede ihres Aggregatzustandes durch Filtrieren voneinander getrennt; die den tropfbaren Flüssigkeiten eigentümliche Eigenschaft, daß sie ihre äußere Gestalt der des Gefäßes, in dem sie sich befinden, — vermöge der leichten Verschiebbarkeit ihrer Teilchen anpassen, gestattet ihnen den freien Durchgang durch das Filtermaterial, dessen feine kapillare Poren für die gewöhnliche Korngröße der starren Körper zu eng sind, um auch diesen Durchlaß zu gewähren.

1. Filtrieren bei gewöhnlichem Druck.

a) Papierfilter und Glastrichter.

Das gewöhnlichste Filtermaterial ist Fließpapier, d. h. chemisch reine Zellulose. Für quantitative Bestimmungen dienen besonders sorgfältig hergestellte und gereinigte Papierfilter von bekanntem Aschengehalt; gute Dienste leisten oft beim Arbeiten mit weißen Niederschlägen echt

schwarz gefärbte Papierfilter; sehr feinporige Papierfilter („Barytfilter“) gestatten, auch äußerst feinkörnige Niederschläge klar zu filtrieren (vgl. darüber auch unter *b*), S. 98 und unter 2., S. 106); gehärtete Papierfilter wendet man an, wenn das Filter mechanisch beansprucht werden muß: sei es beim Herunterkratzen des Niederschlages, der sich auch viel glatter und bequemer von der dichten, harten Papieroberfläche ablöst, sei es beim Filtrieren an der Saugpumpe (vgl. unter 2., S. 103); ein beschleunigtes Filtrieren erreicht man mit sehr dünnen Papierfiltern („Schnellfilter“) und mit den Faltenfiltern, deren filtrierende Fläche weit größer ist als bei den gewöhnlichen Filtern.

Man bedient sich der Faltenfilter hauptsächlich dann, wenn das Filtrat, nicht das Abfiltrierte weiter verarbeitet werden soll; ist dagegen das Filtrat wertlos und handelt es sich um die Gewinnung und Weiterverarbeitung des Abfiltrierten, so sind Faltenfilter nicht zu empfehlen, weil sich der Niederschlag auf der großen Filterfläche zu sehr verteilt und daher schwierig quantitativ zu sammeln ist.

Das Hauptanwendungsgebiet finden die Faltenfilter beim Abfiltrieren heiß gesättigter Lösungen, die auskristallisieren sollen. Denn hierbei kommt es in erster Linie auf rasches Filtrieren an, damit die Lösung nicht bereits auf dem Filter kristallisiert. Besonders unerfreulich ist es, wenn die Lösung im Trichterrohr Kristalle abscheidet, die dieses verstopfen: man benutzt in solchen Fällen mit Vorteil Trichter mit abgesprengtem Hals (Fig. 179).

Größere Filter zerreißen leicht durch den Druck der hohen Flüssigkeitssäule unten an der Spitze. Man schützt sich dagegen einmal dadurch, daß man die zu filtrierende Flüssigkeit nicht in die Spitze des Filters von oben hinabgießt, sondern sie langsam seitlich hinunterlaufen läßt; noch sicherer ist es, in der tiefsten Stelle des Trichters zunächst als Unterlage des Faltenfilters ein kleines gehärtetes Filter, das durchlocht sein kann, anzubringen.

Einen Ersatz für Faltenfilter bieten gerippte Trichter¹⁾ (Fig. 180), die mit gewöhnlichen glatten Filtern fast dieselbe Wirkung ergeben wie Faltenfilter in glatten Trichtern.

Jedoch wird die Wirkung dieser Riffeltrichter dadurch sehr beeinträchtigt, daß sich die seitlich durchfiltrierte Flüssigkeit oft zwischen Trichter und Filter staut. Bei der „Filtrierspirale“ von *H. Stoltzenberg*²⁾ (Fig. 181) ist dies unmöglich.

Ein rascheres Filtrieren wird auch erreicht, wenn man Trichter mit oben eingeschnürtem Hals (Fig. 182) oder die von *A. Gwiggner*³⁾ vorgeschlagenen „Rapid-Analysentrichter“, deren Rohr verlängert und kapillar gestaltet ist, benutzt (Fig. 183). Gut bewähren sich auch die Schleifentrichter nach *J. Piccard*⁴⁾ (Fig. 184), die man sich leicht aus

¹⁾ *r. Poncet*, Filtriertrichter. Chem. Zentralbl. 1893. II. S. 705.

²⁾ D. R. G. M. Zeitschr. f. angew. Chem. 1908. S. 1798.

³⁾ Chem.-Ztg. Bd. 27. S. 889 (1903).

⁴⁾ Eine wesentliche Beschleunigung des Filtrationsgeschäftes. Zeitschr. f. analyt. Chem. 4, 47 (1865). (10—12mal schnellere Filtration bei glatt anliegendem Filter.)

b) Filter aus anderem Material als Papier.

Ist die zu filtrierende Flüssigkeit stark sauer oder stark alkalisch, so filtriert man durch Glaswolle, Glaspulver oder Asbest, indem man Filtrierröhren anwendet oder in einen gewöhnlichen Trichter einen Filterkonus aus Platin oder Porzellan (Fig. 187) und auf diesen das Filtermaterial legt; auch kann man sich eines Goochtiiegels bedienen. Asbest¹⁾ pflegt langsamer zu filtrieren als Glaswolle, hat aber im übrigen vor dieser viele Vorzüge.

Die einfachste Form einer Filtrierröhre zeigt Fig. 188; *Fresenius* schlug die in Fig. 189 abgebildeten Arten vor.

Einen Platin-Goochtiiegel mit einer Filtrierschicht aus Platinschwamm hat neuerdings *Neubauer* angegeben (D. R. G. M.). Man kann den Tiegel samt Filter mit Säuren (natürlich außer Königswasser usw.) und Alkalien behandeln und auch mechanisch wie einen gewöhnlichen Platintiegel reinigen; die Undurchlässigkeit der Schicht steht einem sehr guten Papierfilter nicht im mindesten nach.



Fig. 188.



Fig. 189.

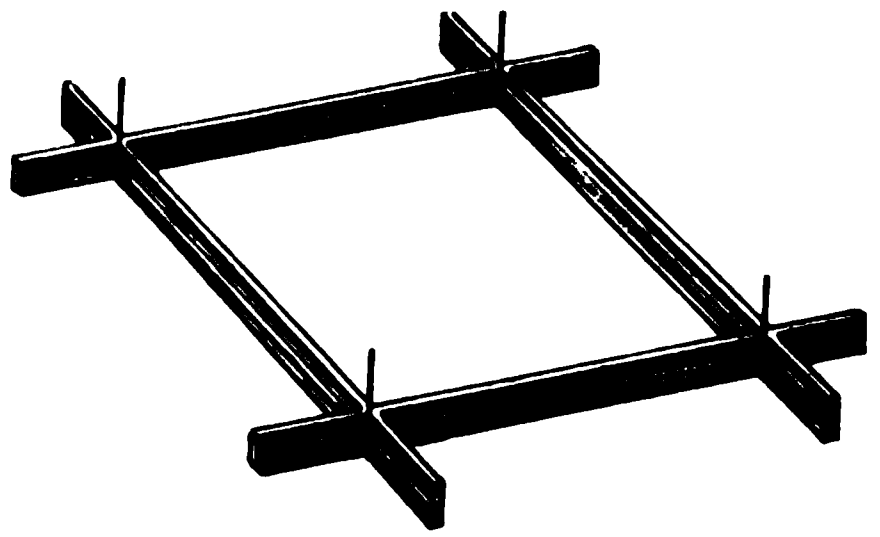


Fig. 190.

Der gewöhnliche Goochtiiegel und seine Beschickung mit Asbest wird weiter unten abgehandelt (S. 104).

Von immerhin größerer Widerstandsfähigkeit als Papier — chemisch und mechanisch — sind Filter aus engmaschiger Leinwand oder Wolle, sogenannte Koliertücher. Für große Substanzmengen berechnet, werden sie in einem viereckigen Rahmen aus Holzleisten (Fig. 190) lose aufgespannt; dann legt man den Rahmen auf eine Schüssel und gießt die zu klärende Flüssigkeit auf das sich sackartig senkende Koliertuch. Für grobe Trennungen und dickflockige Niederschläge ist diese Art des Filtrierens wegen seiner Schnelligkeit sehr zu empfehlen; feinkörnige Niederschläge dagegen laufen oft trübe durch oder filtrieren erst dann klar, wenn sich die Poren des Tuches verstopft haben; man muß in solchen Fällen den trüben ersten

¹⁾ Vgl. *O. Lohse*, Über Asbestfilter. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Jg. 32. S. 2142 (1899) und *P. Casamajor*, Über die Bereitung von Asbestfiltern. Journ. Americ. Chem. Soc. Vol. 12. p. 45 (1883) und Chem. News. Vol. 47. p. 17; vgl. Chem. Zentralbl. 1883. S. 161.

Anteil des Filtrats noch einmal auf das Filter bringen. Nach beendigter Filtration kann man das Koliertuch über dem Inhalt zusammenlegen und den Niederschlag auspressen (vgl. S. 112).

Manche Eiweißniederschläge haften nach dem Auswaschen so fest an den Papierfasern des Filters, daß sie kaum davon zu trennen sind. Für derartige Fälle ist vorgeschlagen worden¹⁾, an Stelle des Papiers rundgeschnittene und wie Papier gefaltete Stücke von feinem, weißem Seidentuch als Filter zu verwenden. Von besonderer Wichtigkeit sind Seidefilter auch z. B. bei quantitativen Bestimmungen von Kohlehydraten, weil sie frei von diesen sind.

Chemisch weit widerstandsfähiger als Filtrierleinen, namentlich gegen starke Säuren, sind Tücher aus Nitrozellulose, die man durch Einwirkung eines Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure auf einen aus pflanzlichen Fasern gewebten Stoff erhält. Selbst konzentrierte Schwefelsäure und heiße konzentrierte Salzsäure lassen sich durch derartige Tücher filtrieren. Wegen ihrer Explosivität müssen sie stets unter Wasser aufbewahrt werden.

Das Filtrieren durch porösen Ton, durch gebrannte Infusorienerde und andere ähnliche Materialien geschieht meistens an der Saugpumpe und wird daher erst unter 2 beschrieben (S. 102 ff.).

Besonders feinkörnige Niederschläge gehen häufig trübe durch das Filter, bestehe dieses nun aus Papier oder einem anderen Stoff. Man hilft sich in solchen Fällen oft am einfachsten so, daß zu der filtrierenden Flüssigkeit Tierkohle, Talkum od. dgl. hinzugefügt wird; diese Substanzen helfen die Poren des Filtermaterials verstopfen, und das Filtrat ist alsbald wasserklar. Besonders vorteilhaft mag es auch sein, nach einem Vorschlage *E. Bornemanns*²⁾ zunächst durch das betreffende Filter in Wasser verteilte reine Papierpülpe zu filtrieren und erst dann die zu filtrierende Flüssigkeit. Die Pülpe läßt sich zweckmäßig in der Weise herstellen, daß man z. B. $\frac{1}{4}$ in kleine Stückchen zerrissenes Filter von 9 cm Durchmesser Nr. 590 bzw. 589 von Schleicher & Schüll mit etwa 50 cm³ Wasser kräftig und andauernd schüttelt oder im Porzellanmörser zerreibt. Hat man z. B. ein Filter 589 mit dieser Flüssigkeit zweimal ganz gefüllt, so kann selbst in der Kälte gefällter schwefelsaurer Baryt sofort völlig klar filtriert werden. Manchmal ist es auch vorteilhaft, Papierpülpe der zu filtrierenden Flüssigkeit — z. B. nach der Fällung von Baryumsulfat — direkt zuzusetzen.

Über das Filtrieren mit Tierkohle siehe auch S. 106.

Bei den feinsten Suspensionen, die es gibt, den kolloidalen Lösungen, tritt die von anderer Seite behandelte Ultrafiltration (vgl. *E. Friedenthal*) in ihre Rechte.

c) Filtrieren unter Luftabschluß.

Wenn man hygroskopische oder leicht oxydable Flüssigkeiten zu filtrieren hat, die den Zutritt der freien Luft nicht vertragen, so be-

¹⁾ *St. Bondzynski* u. *L. Zoja*, Über die fraktionierte Kristallisation des Eieralbumins. Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 19. S. 8 (1894).

²⁾ Filtrieren bzw. Extrahieren feiner Niederschläge. Chem.-Ztg. Bd. 32. S. 257 (1908).

Das äußere glockenförmige Gefäß wird mit dem Kühlmittel (Eis, Kältemischung od. dgl.) beschickt.

Auch zum Abfiltrieren in der Kälte kristallisierter Substanzen, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind, eignet sich die Vorrichtung; so leistet sie z. B. beim Umkristallisieren von Benzol oder Eisessig gute Dienste.

Filtrierte man heiße konzentrierte Lösungen, so scheiden sich häufig schon während des Filtrierens an den kalten Wandungen und im Hals des Trichters Kristalle, die das Trichterrohr und die Poren des Filtrierpapiers verstopfen, ab. Zum Teil kann man sich hiergegen schützen, indem man, wie oben erwähnt, einen Trichter ohne Hals anwendet, vor allem aber einmal durch möglichste Beschleunigung des Filtrierens und zweitens durch Heißhalten des Trichters und der Lösung. Ersteres erreicht man durch die Wahl eines möglichst dünnen Filtrierpapiers oder durch Saugen (vgl. weiter unten S. 102), letzteres durch die Dampf- oder Heißwassertrichter, von denen eine sehr große Zahl verschiedener Konstruktionen vorgeschlagen wurden.

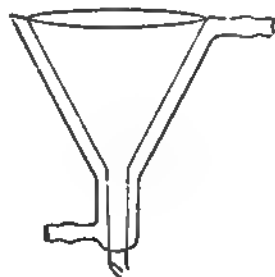


Fig. 195.

Fig. 194.

Fig. 196.

Da Heißwassertrichter von der Art, wie sie Fig. 193 zeigt, einer offenen Flamme bedürfen, oft aber hocherhitzte, feuergefährliche Flüssigkeiten filtriert werden, so besteht bei Benutzung derartiger Apparate eine erhebliche Feuersgefahr, die bei Dampftrichtern ausgeschlossen ist.

Einen sehr einfachen Dampftrichter erhält man, wenn man um einen gewöhnlichen Trichter ein Bleirohr windet und durch dieses Wasserdampf leitet. Einen ähnlichen Dampftrichter aus Kupferrohr nach *Bergami* und *Stange* zeigt Fig. 194. *O. Diels* schlug einen doppelwandigen Kupfertrichter vor, der innen den Glastrichter trägt und dessen Hohlraum zwischen den doppelten Wandungen von Wasserdampf durchströmt wird (Fig. 195). Genau die gleiche Konstruktion, aber ganz aus Glas gefertigt (Fig. 196), empfiehlt neuerdings *F. Friedrichs*.¹⁾

Die Dampftrichter erfüllen ihren Zweck am besten, wenn die Temperatur des Heizdampfes wesentlich höher ist als die der zu filtrieren-

¹⁾ Filtriertrichter. Zeitschr. f. angew. Chem. 1908. S. 2319.

am Ende (*A*) etwas nach oben um (Fig. 231 und 233 *b*), damit durch die saugende Wirkung nichts vom Bodenkörper mitgerissen wird.

Handelt es sich um giftige Flüssigkeiten, so wird man sich der Heber nach *A. Weinhold*¹⁾ (Fig. 232) bedienen, die durch Blasen angesaugt werden, oder der „Giftheber“ von der Art, wie sie Fig. 233 (*a* und *b*) darstellt.

Häufig verbindet man den Dekantierprozeß in der Weise mit dem Filtrieren, daß man zunächst die über dem Niederschlage stehende klare Flüssigkeit — durch vorsichtiges Abgießen oder Abhebern — auf das Filter bringt und erst am Schluß den Niederschlag; auf diese Weise gewinnt man viel Zeit, da die Filtration viel rascher verläuft, solange die Filterporen noch nicht von dem Niederschlage verstopft sind.

2. Schlämmen.

Der Schlämmprozeß dient dazu, entweder zwei feste Körper von verschiedenem spezifischem Gewicht voneinander zu trennen oder von einem und demselben pulverförmigen Stoff die feinsten Teilchen von den gröberen zu sondern. Im letzteren Falle spielt natürlich nicht die Verschiedenheit des spezifischen Gewichtes die maßgebende Rolle, sondern die der Fallgeschwindigkeit, die mit abnehmender Teilchengröße abnimmt.

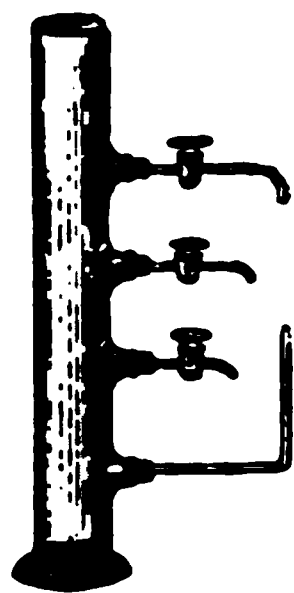


Fig. 234.

Fig. 234 zeigt einen Schlammzylinder nach *Knop*. In einer geeigneten Flüssigkeit wird das Material suspendiert und die Mischung dann in diesem Standgefäß geschüttelt, worauf man kurze Zeit die suspendierten Partikelchen sich zum Teil absetzen läßt. Wenn man dann die trübe Flüssigkeit von oben nach unten durch die Hahnstutzen abzapft und die



Fig. 235.

einzelnen Portionen jede für sich filtriert, so hat man die Substanz in eine Anzahl Fraktionen nach ihrer Korngröße oder ihrem spezifischen Gewicht zerlegt.

So läßt sich z. B. ohne Mühe die denkbar feinste Schlammkreide oder staubfeiner Schmirgel, der z. B. zum Nachschleifen von Glasschliffen dienen kann, aus den käuflichen Produkten gewinnen.

3. Abheben (im Scheidetrichter).

Um zwei Flüssigkeiten von verschiedenem spezifischem Gewicht, die sich nicht miteinander mischen, voneinander zu trennen, bringt man das Gemisch in einen Scheidetrichter (Fig. 235), läßt die spezifisch schwerere

¹⁾ Eine Abänderung des sogenannten Gifthebers. Zeitschr. f. analyt. Chemie. Bd. 12. S. 425 (1873).

niedrig siedende Flüssigkeiten solche mit hoch angesetztm Abflußrohr. Der Fassungsraum des Kolbens sei so gewählt, daß die zu destillierende Flüssigkeit den kugelförmigen Teil etwa zu zwei Drittel füllt.

In vielen Fällen — z. B. bei der Destillation großer Mengen eines ätherischen Extraktes, das nur sehr wenig flüssige oder feste Substanz gelöst enthält, — ist es von großem Vorteil, einen viel kleineren Destillationskolben zu wählen, als der gesamten Flüssigkeitsmenge entspricht und diese durch einen aufgesetzten Tropftrichter erst nach und nach während des Destillierens nachfließen zu lassen. Man kann den Glashahn des Tropftrichters ohne Mühe so einstellen, daß ungefähr ebensoviel nachtropft als überdestilliert und mithin der Fraktionierkolben immer nur wenig gefüllt bleibt. Auf diese Weise ist eine Überhitzung der Dämpfe und ein Verkohlen der etwa auskristallisierenden Substanz — beides tritt bei einem sehr großen Destillationskolben am Schluß der Operation leicht ein — fast ausgeschlossen, und ferner befindet sich die abzudestillierende Lösung immer nur zum kleinen Teil auf höherer Temperatur, was bei empfindlichen Substanzen, die Hitze auf die Dauer nicht vertragen, von größtem Werte sein kann.

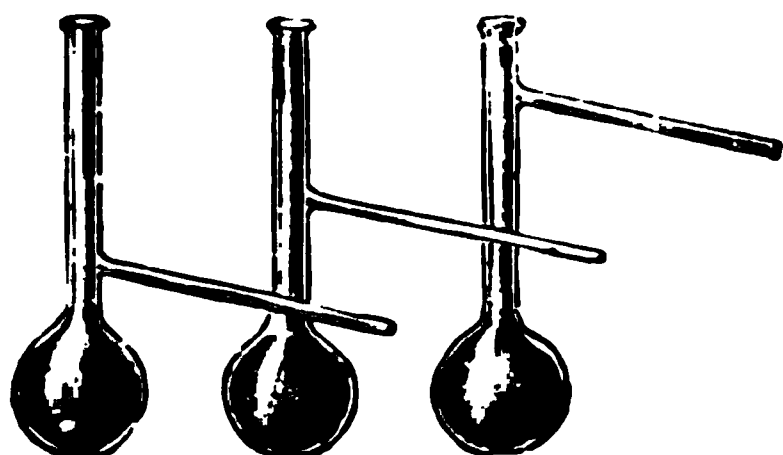


Fig. 250.

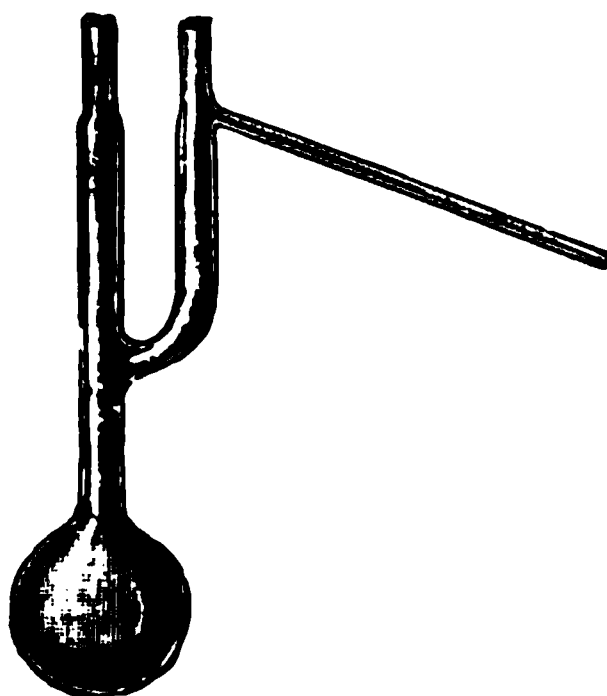


Fig. 251.

Außerdem ist die Feuersgefahr bei den nur geringen Mengen siedenden Äthers auf ein Minimum reduziert, und endlich: man hat den Ätherrückstand auf einem verhältnismäßig kleinen Raum beisammen.

Die Destillationskolben nach *L. Claisen*¹⁾ (Fig. 251) sind zwar ursprünglich für die Vakuumdestillation (siehe weiter unten) angegeben worden, erweisen sich aber wie für alle gewöhnlichen Zwecke der Destillation, so namentlich auch für die eben behandelte Apparatur, als sehr empfehlenswert. Man setzt den Tropftrichter auf das gerade aufsteigende Rohr und eventuell das Thermometer in den seitlichen Hals, in der Weise, daß sich die Thermometerkugel etwas unterhalb des Abflußrohres befindet. Die Claisenkolben haben u. a. den Vorzug, daß leicht schäumende, stoßende und überkochende Flüssigkeiten, z. B. bei der Destillation ätherischer Extrakte, nicht so leicht bis ans Abflußrohr gelangen und das Destillat ver-

¹⁾ Beiträge zur Kenntnis der 1·3-Diketone. *Liebigs Ann. d. Chem. u. Pharm.* Bd. 277. S. 177 (1893).

unreinigen, besonders wenn man in das Seitenrohr einige gröbere Glasstücke einfüllt.

Jeden beliebigen Rund- oder Stehkolben kann man in einen Destillationskolben verwandeln, wenn man mit Hilfe eines durchbohrten Stopfens entweder ein Knierohr aufsetzt von der Form, wie sie Fig. 252 zeigt, oder aber — zur bequemen Befestigung eines Thermometers — ein T-Rohr in der Weise, wie es Fig. 253 darstellt; die seitliche Öffnung im Knierohr ist angebracht, damit die abziehenden Dämpfe keine Flüssigkeitstropfen mit hinüberreißen.

Destillationskolben mit wurstförmigem Ansatz nach *Anschütz* (Fig. 254) oder mit kugelförmiger Vorlage nach *Bendix* (Fig. 255) dienen zur Destillation leicht erstarrender Flüssigkeiten.

Über einer siedenden Flüssigkeit lagert stets infolge des Zerplatzens der emporgerissenen Bläschen ein Nebel, der aus dem staubfeinen Sprüh-

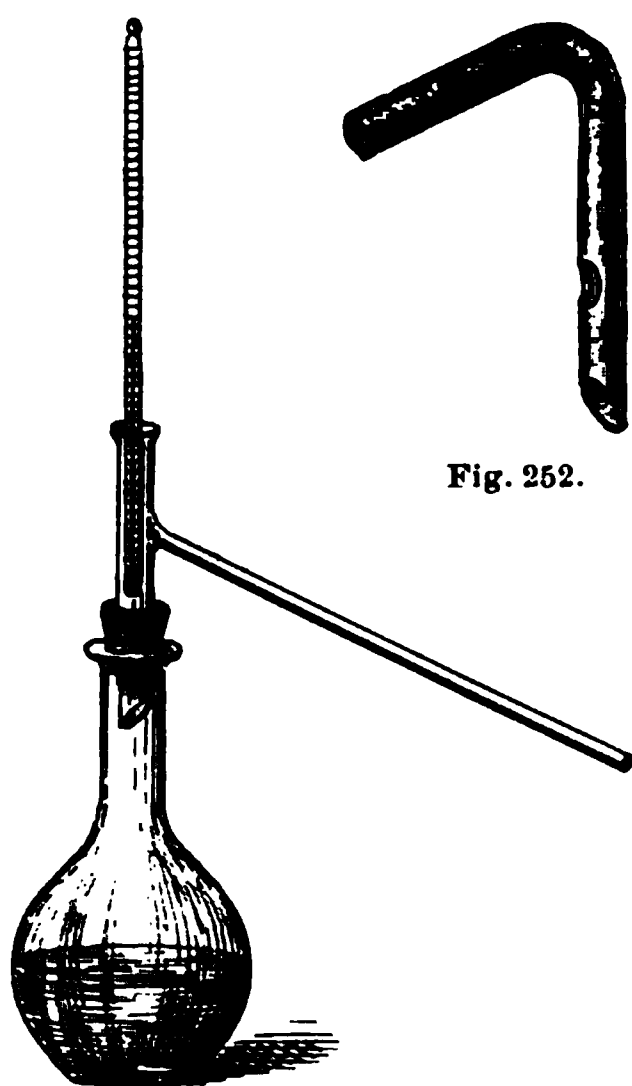


Fig. 253.

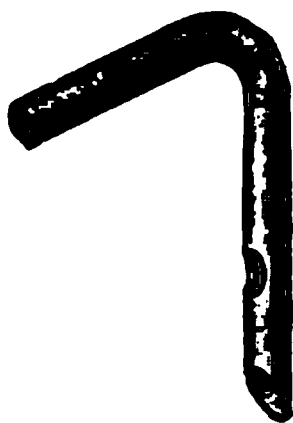


Fig. 252.

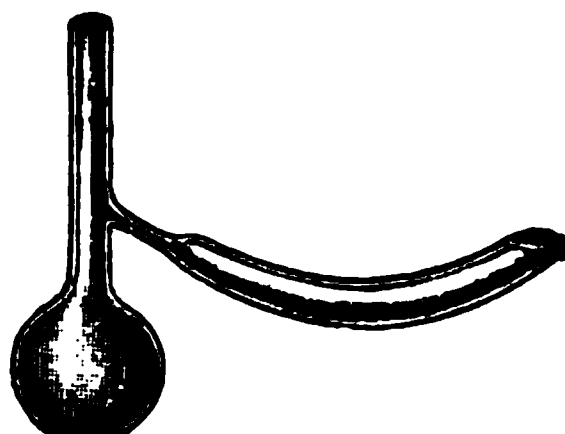


Fig. 254.

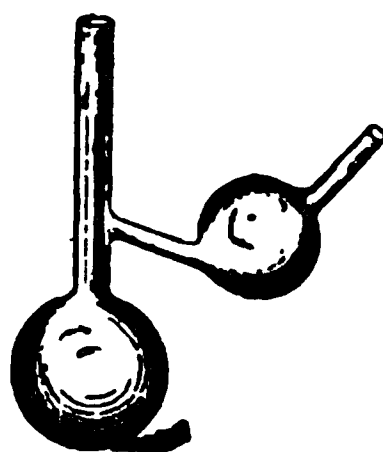


Fig. 255.



Fig. 256.

regen der kochenden Flüssigkeit gebildet ist und der leicht in den Kühler und in das Destillat gelangt. Der Destillationsaufsatz nach *Kjeldahl* (Fig. 256) hilft diesem Übelstande ab und ist besonders wertvoll bei quantitativen Arbeiten, z. B. der Stickstoffbestimmung nach *Kjeldahl*, wofür er speziell konstruiert wurde (vgl. darüber den von *P. Rona* behandelten Abschnitt).

Retorten als Destillationsgefäße werden im Laboratorium heute nur noch selten benutzt, obwohl sie vor den modernen Fraktionierkolben manche Vorzüge haben. *A. Michael*¹⁾ schlug Retorten mit Tubus vor, die direkt

¹⁾ Über einige Laboratoriumsapparate. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 34. S. 4058 (1901).

mit Wasserkühlmantel versehen sind (Fig. 257) und sich überall da bewähren, wo ätzende Chemikalien längere Zeit erhitzt werden sollen, ohne daß sie mit Kork, Gummi u. dgl. in Berührung kommen dürfen.

b) Fraktionieraufsätze.

Obwohl sich in den beschriebenen Destillationskolben auch eine fraktionierte Destillation ausführen läßt, so erreicht man doch sein Ziel viel schneller und vollkommener, wenn man sich besonderer Fraktionieraufsätze bedient.

Diese können entweder mit einem Siedekolben verschmolzen sein (Fig. 258 u. 259), oder sie werden auf einem gewöhnlichen Rundkolben mittelst Kork- oder Gummistopfens oder eines Glasschliffs aufgesetzt. Fig. 260 zeigt den mit Glasperlen gefüllten Fraktionieraufsatz nach *W. Hempel*¹⁾, Fig. 261 den an den

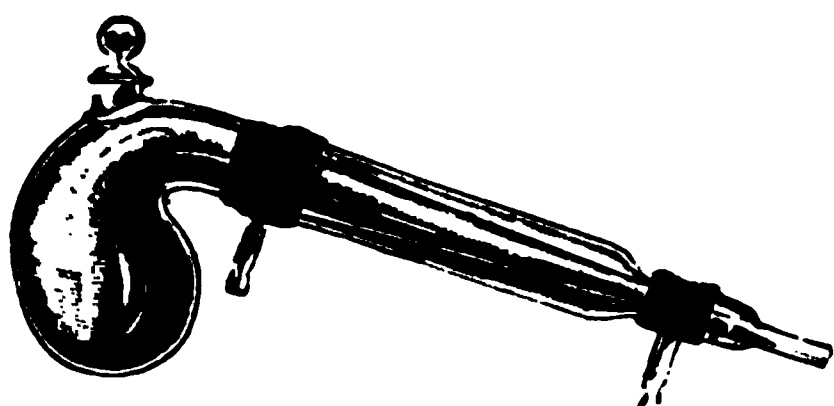


Fig. 257.

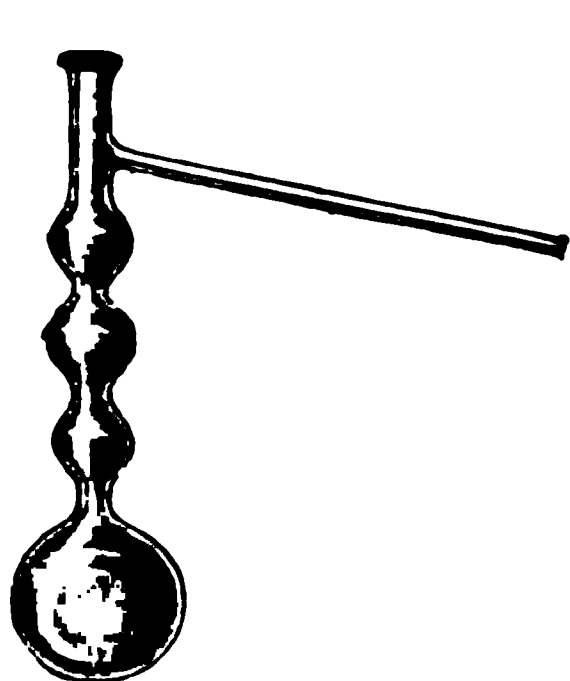


Fig. 258.

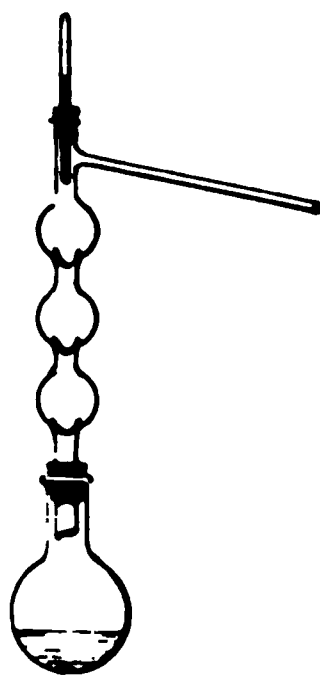


Fig. 261.



Fig. 259.

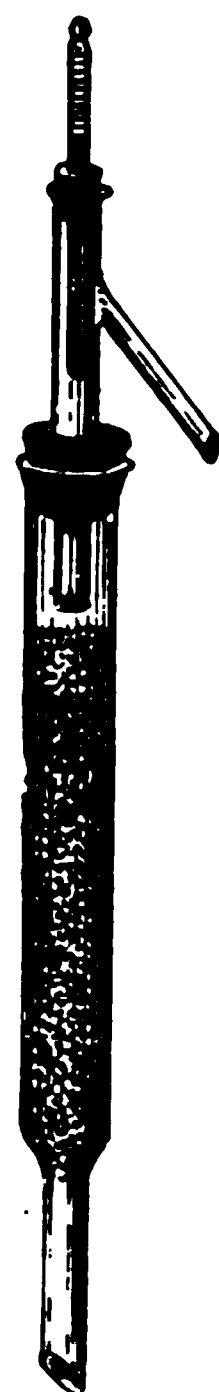


Fig. 260.

Verengungen mit Platindrahtnetz zu versehenen Fraktionieraufsatz nach *E. Linnemann*.²⁾

Nach den Untersuchungen von *H. Kreis*³⁾ erreicht man mit dem *Hempelschen* Aufsatz durch eine Destillation ein Resultat, zu dem man bei Anwendung eines Kolbens ohne Aufsatz 12 Destillationen braucht.

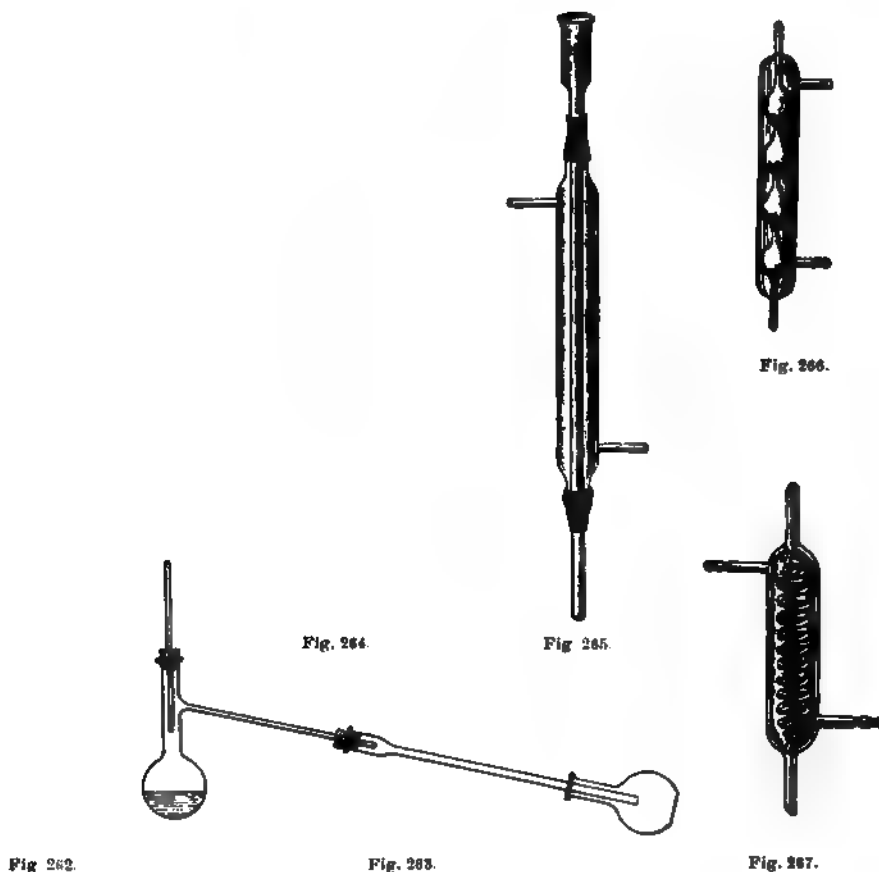
¹⁾ Über einen Apparat zur fraktionierten Destillation. Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. 20. S. 502 (1881).

²⁾ Über eine wesentliche Verbesserung in der Methode der fraktionierten Destillation. *Liebigs Ann. d. Chem. u. Pharm.* Bd. 160. S. 195 (1871).

³⁾ Vergleichende Untersuchungen über die Methoden der fraktionierten Destillation. *Liebigs Ann. d. Chem. u. Pharm.* Bd. 224. S. 259 (1884).

Beim Arbeiten mit den Aufsätzen muß man die Destillation von Zeit zu Zeit unterbrechen, um die Flüssigkeit, die sich zwischen den Glaskugeln oder über den Platinnetzen ansammelt, wieder in das Siedegefäß zurückfließen zu lassen.

Füllt man in den seitlichen Hals eines Claisenkolbens (siehe oben) einige Glasscherben und darüber Glasperlen, so hat man auf einfache Weise einen kleinen, recht wirksamen Fraktionieraufsatz hergestellt.



Bei *Georg W. A. Kahlbaums*¹⁾ „Normal-Siederohr“ (Fig. 262) ist das Abflußrohr vom Dampf der siedenden Flüssigkeit mantelförmig umgeben, woraus sich mannigfache Vorteile ergeben; im einzelnen sei auf die Originalabhandlung verwiesen.

e) Kühler.

Die Kondensation der Dämpfe geschieht je nach der Höhe des Siedepunktes und der Menge der zu destillierenden Flüssigkeit auf ver-

¹⁾ Normalsiederohr. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 29. S. 71 (1896).

Um die Kühlflächen eines gewöhnlichen *Liebigschen* Kühlers (Fig. 265) zu vergrößern und damit seine Wirksamkeit zu erhöhen, hat man an dem inneren Kühlrohr kugelförmige Erweiterungen angebracht (Fig. 266) oder es als Schlangenrohr ausgebildet (Fig. 267).

Denselben Zweck verfolgt der „Excelsiorkühler“ von *Henri Vigreux*¹⁾ (Fig. 268 u. 269); die diesen Kühler durchstreichenden Dämpfe finden an den Einstichen des inneren Rohres einen Widerstand und erleiden gewissermaßen eine Pressung, wodurch die Kondensation ebenso wie durch die vergrößerte Kühlfläche sehr gefördert wird. Ein Kühler von 32 cm Länge genügt daher, um stark siedenden Äther vollkommen zu kondensieren. Zum Zurückhalten der Salzsäuredämpfe bei Hydrolysen soll eine Abart des Excelsiorkühlers gute Dienste leisten (Fig. 270). Bei diesem Kühler sind die Einstiche im Kühlrohr so angeordnet, daß sie abwechselnd wagerechte und schiefe Gruppen bilden. Die

kondensierte Flüssigkeit tropft von den Spitzen der schiefstehenden Einstiche auf die wagerecht gruppierten und bildet hier eine dünne Schicht, durch die die Dämpfe beständig hindurchgehen müssen.

Sehr viel vollkommener als Liebigkühler gleicher Länge wirken auch wegen ihrer weit größeren Kühlfläche, die sie den Dämpfen darbieten, die sogenannten *Energiekühler*²⁾ (Fig. 271 und 272). Beim Arbeiten mit allen derartigen Kühlern von komplizierterer Konstruktion darf man heiße Dämpfe im Anfang der Destillation nicht zu plötzlich in das innere Kühlrohr eintreten lassen, da dieses leichter als in



Fig. 271.

Fig. 272.

den gewöhnlichen Kühlern dem Springen ausgesetzt ist; auch darf man bei zeitweise abgestelltem Kühlwasser dieses nicht plötzlich wieder anstellen.

Angesichts der überaus zahlreichen Neukonstruktionen und Abänderungen, die der *Liebigsche* Kühler im Laufe der Zeit erfahren hat, muß darauf hingewiesen werden, daß der Liebigkühler in seiner einfachen ursprünglichen Gestalt, wie sie zuerst von *Christian Ehrenfried Weigelt*³⁾ angegeben wurde, für die allermeisten Zwecke des Laboratoriums voll-

¹⁾ Excelsiorkühler und Excelsiordestillationsaufsatz. Chem.-Ztg. Bd. 28. S. 686 (1904).

²⁾ Vgl. z. B. *F. Erers*, Ein neuer Glaskühler für das Laboratorium. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Bd. 24. S. 8950 (1891).

³⁾ Vgl. z. B. *H. Scholenz*, Kühlgeräte bei der Destillation. Chem.-Ztg. Bd. 33. S. 164 (1909).

d) Vorlagen.

Als Vorlagen dienen bei der gewöhnlichen Destillation meistens offene Stehkölbchen oder Erlenmeyer. Soll aber die Vorlage noch besonders gekühlt werden, so kann entweder ein zweiter Fraktionierkolben angewendet werden in der Weise, wie es Fig. 282 zeigt, oder ein gebogener Vorstoß und ein Saugkolben, wie Fig. 283 darstellt.

Verbindet man das Ansatzrohr des Saugkolbens mit einem längeren Schlauch, der unkondensiert gebliebene Dämpfe aus der Nähe aller offenen Flammen fortleitet, so ist die Apparatur auch für leicht brennbare Stoffe vollkommen feuersicher.

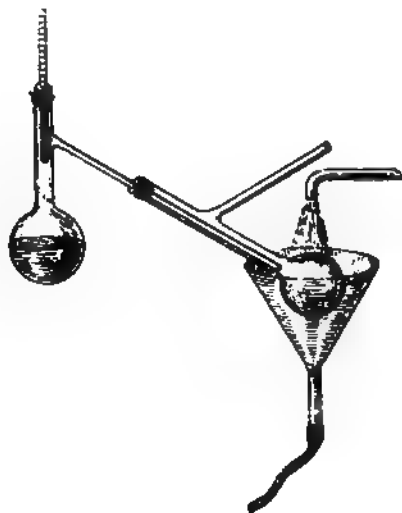


Fig. 281.

Fig. 282.

Die Siedepunktsbestimmung wird gesondert behandelt (s. siebentes Kapitel); bereits beschrieben sind Heizquellen (S. 47 ff.), Bäder (S. 58 ff.) und die Methoden der Temperaturmessung (S. 88 ff.).

2. Destillieren bei vermindertem Druck.

Eine der wichtigsten Reinigungsmethoden des organisch arbeitenden Chemikers ist die Destillation unter vermindertem Druck. Diese Arbeitsmethode hat demgemäß eine eindringende theoretische, sowie apparative Ausbildung gefunden, worüber eine umfassende Literatur Zeugnis gibt. Neben vielen anderen Autoren sind es besonders *Georg W. A. Kahlbaum*, *R. Anschütz* und *F. Krafft* gewesen, die eingehende Studien über die Destillation, speziell über Vakuum-Destillation¹⁾ veröffentlicht haben. Hier können

¹⁾ Die Bezeichnung „Vakuum“ ist natürlich nur ein idealer Begriff, der sich praktisch nicht verwirklichen läßt; man kann daher jede Destillation bei vermindertem

nur die hauptsächlichsten, praktischen und apparativen Ergebnisse dieser grundlegenden Forschungen berücksichtigt werden. Theoretische Erörterungen sollen nur insoweit eingeflochten werden, als sie von praktischer Bedeutung sind.

Bekanntlich wird durch Herabsetzung des äußeren Drucks zwar nicht die Tension einer Substanz erhöht, wohl aber ihr Siedepunkt erniedrigt. Darauf beruht der Wert der Minderdruck-Destillation und ihr Vorzug vor der Destillation bei gewöhnlichem Druck. Sie geht bei wesentlich niedrigerer Temperatur vor sich als diese.

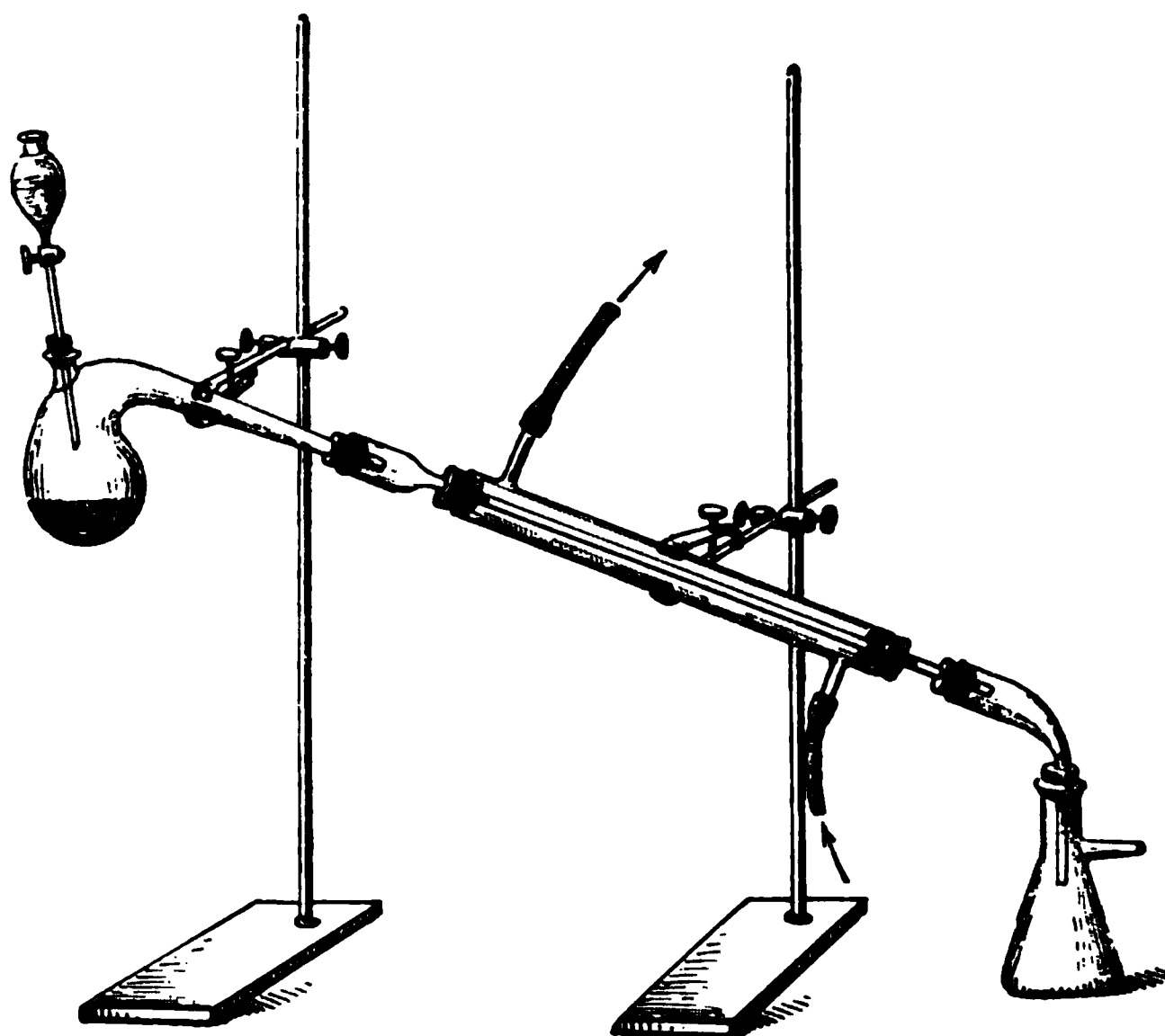


Fig. 283.

Destilliert man an der Wasserstrahlpumpe, also bei etwa 15 *mm* Druck, so kann man bei höher siedenden Flüssigkeiten erwarten, daß der Siedepunkt um etwa 100—140° niedriger liegt als bei Atmosphärendruck, und evakuiert man noch weiter bis zu dem hohen Vakuum, das in den Röntgenröhren herrscht und das man daher als Vakuum des Kathodenlichts bezeichnet hat, so tritt eine weitere Herabsetzung des Siedepunktes um ca. 80—100° ein.¹⁾

Druck als Vakuumdestillation bezeichnen, muß aber selbstverständlich die Höhe des Minderdrucks in jedem einzelnen Falle hinzufügen.

¹⁾ Vgl. die Untersuchungen von *F. Krafft* und seinen Schülern, z. B.: *F. Krafft* u. *W. A. Dyes*, Über Destillation mit der kontinuierlich wirkenden Quecksilberluftpumpe. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 28. S. 2583 (1895); *F. Krafft* u. *H. Weilandt*, Sublimationstemperaturen beim Vakuum des Kathodenlichts. Ebenda. Jg. 29. S. 2240 (1896); *F. Krafft*, Über fraktionierte Destillation der höheren Normalparaffine aus Braunkohle im Vakuum des Kathodenlichts. Ebenda. Jg. 40. S. 4779 (1907). — Ferner: *Georg W. A. Kahlbaum*, Selbsttätige, stetig wirkende Quecksilberluftpumpe für chemische Zwecke. Ebenda. Jg. 27. S. 1386 (1894).

Viele Substanzen, die sich bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillieren lassen, können daher im luftverdünnten Raume glatt destilliert werden, ohne die geringste Zersetzung zu erleiden.

Die Siedepunkte einiger Substanzen bei verschiedenen Drucken gibt folgende Tabelle an:

	Siedepunkt bei 760 mm	Differenz	Siedepunkt bei 15 mm	Differenz	Siedepunkt bei 0 mm	Summe der Diffe- renzen
n-Heptadekan $C_{17}H_{36}$.	303°		170°		81°	
n-Nonadekan $C_{19}H_{40}$. .	330°	133°	193°	89°	111°	222°
Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$	ca. 348°	137°	215°	82°	ca. 138°	219°
Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$.	ca. 371°	133°	ca. 232°	77°	155°	210°
Essigsäure CH_3COOH .	118°	139°	ca. 19°	77°		216°
Acetanilid C_8H_9ON . .	295°	99°	ca. 167°			
		128°				

Sehr wichtig für eine rasche Verdampfung im Vakuum ist es, die Dämpfe im Kühler oder in der Vorlage energisch zu kondensieren: ist bei der betreffenden Temperatur der Partialdruck der Substanz in der gesamten Apparatur — wenn auch nur wenige Millimeter oder sogar Bruchteile eines Millimeters — gleich seinem Sättigungsdruck, so verdampft trotz des besten Vakuums, d. h. trotz absoluter Abwesenheit von Luft keine Spur der Substanz mehr.

Andrerseits verdunstet bekanntlich Wasser im absoluten Vakuum schon bei gewöhnlicher Temperatur so rapide, daß es infolge der Verdunstungskälte gefriert, wenn nur an irgend einer Stelle der evakuierte Apparat stark abgekühlt wird („Kryophor“ nach *Wollaston*).

Bei allen Verdunstungsvorgängen spielt die Herabsetzung des Luftdrucks nur sekundär eine Rolle, nämlich insofern, als die Luftmoleküle rein mechanisch der Diffusion der vergasten Substanzmoleküle von der verdampfenden Flüssigkeitsoberfläche hinweg hindernd im Wege stehen. Von viel größerer Wichtigkeit ist die Herabsetzung des Partialdrucks der Substanz, was eben durch energische Kondensation der Dämpfe geschieht.

a) Die Methoden der Vakuumerzeugung.

Wenn ich die Methoden der Vakuumerzeugung im Zusammenhange hier im Abschnitt über Destillation behandle, für die sie allerdings mit

in erster Linie in Betracht kommen, so sind sie dennoch auch für viele andere Zwecke im chemischen Laboratorium von erheblicher praktischer Wichtigkeit. So bildet die Vakuumerzeugung ein wertvolles Hilfsmittel beim Absaugen von Niederschlägen (vgl. oben S. 102), bei der Sublimation (vgl. unten), beim Füllen größerer Gefäße mit einem Gase (vgl. achtes Kapitel), beim Anstellen einer Reaktion unter Luftabschluß und endlich beim Trocknen und Aufbewahren von Substanzen in luftleeren Räumen (Vakuum-Exsikkatoren usw.; vgl. weiter unten).

Die Wasserstrahlpumpe und ihre Nebenapparate.

Die gebräuchlichste und zugleich handlichste und einfachste Laboratoriumsluftpumpe ist die ursprünglich von *Bunsen* angegebene Wasserstrahlpumpe.

Je nach der Temperatur des Leitungswassers, das zur Speisung der Pumpe dient, steigt und sinkt das bestenfalls erreichbare Optimum des Minderdrucks ungefähr in den Grenzen zwischen 8 und 20 mm; denn die Tension des Wasserdampfes beträgt bei 10° 9 mm, bei 20° ca. 17 mm und bei 25° bereits 23 mm Quecksilber.

Die Wasserstrahlpumpen, die namentlich für den organisch arbeitenden Chemiker zu den unentbehrlichsten Apparaten gehören, werden entweder ganz aus Glas oder ganz aus Metall angefertigt; die aus dem letzteren Material haben zwar den Vorzug der Unzerbrechlichkeit, funktionieren aber meistens nicht so gut wie Glaspumpen, werden ferner von Säuredämpfen, die leicht in die Pumpe gelangen können, angegriffen und gestatten nicht, eine etwa eingetretene Verschmutzung oder gar Verstopfung ohne weiteres zu erkennen, wie es bei den Glaspumpen der Fall ist.

Eine der ältesten Formen der gläsernen Wasserstrahlpumpen rührt von *Geißler* her (Fig. 284; vgl. auch Fig. 292, S. 136 und Fig. 307, S. 146). Diese Pumpe verbraucht verhältnismäßig viel Wasser.

Eine wesentliche Verbesserung hat sie u. a. durch die von *J. Wetzel*¹⁾ vorgeschlagene Konstruktion (Fig. 285) erfahren, die bei geringerem Wasserverbrauch ein weit schnelleres Evakuieren bewirkt. Dieser Effekt kommt dadurch zustande, daß die saugende Wirkung des fallenden Strahls mehrfach ausgenutzt wird: unterhalb des ersten Injektors befindet sich eine kugelartige Erweiterung, die einen kapillaren Ausfluß hat und dann in das Abflußrohr mündet. Die Kugel zwischen den beiden Einschnürungen darf sich bei einer richtig ausgeführten Pumpe, die ihre volle Wirkung ausüben soll, nicht mit Wasser füllen.

Als notwendige Nebenapparate beim Gebrauch einer Wasserstrahlpumpe mögen hier Rückschlagventile und Druckregulatoren beschrieben werden.

¹⁾ Über eine neue Wasserstrahlluftpumpe. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 30. S. 537 (1897).

wird von der Pumpe (größte Type C) in ca. 10 Minuten bis auf 0·15 mm Druck entleert.

Eine bewährte Anordnung der Apparatur beim Arbeiten mit der Gerykpumpe nach *Emil Fischer* und *C. Harries*¹⁾, speziell für die fraktionierte Destillation, gibt Fig. 299 wieder. Um die Dämpfe niedrig siedender Flüssigkeiten (Wasser, Äther) oder bei der Destillation entstehende Gase (Kohlendioxyd, Ammoniak, Äthylen) nicht in die Pumpe gelangen zu lassen, was diese schädigen könnte und der Erreichung des Vakuumoptimums hinderlich sein würde, ist eine in flüssiger Luft stehende Vorlage eingeschaltet. Auf die zur Druckmessung dienenden Apparate komme ich weiter unten zurück. Im übrigen sei auf die Originalabhandlung verwiesen.

Ungefähr die gleiche Leistung wie die Gerykölpumpe ergibt die rotierende Kapselpumpe nach *Gaede* (Fig. 300). Sie zeichnet sich durch



Fig. 300.

die im Vergleich zur großen Förderung überraschend kleinen Dimensionen aus und ist in mechanischer wie chemischer Hinsicht sehr widerstandsfähig. Für maschinellen Antrieb reicht ein $\frac{1}{10}$ P. S.-Motor aus. Mit einem solchen evakuierte die Pumpe ein Gefäß von 6 l Inhalt von Atmosphärendruck in 1 Minute auf 3 mm, in 2 Minuten auf 0·4 mm, in 3 Minuten auf 0·15 mm, in 10 Minuten auf 0·012 mm und in 15 Minuten auf 0·006 mm Quecksilbersäule.

Quecksilberluftpumpen.

Die höchsten praktisch erreichbaren Vakua erzielt man mit Hilfe der Quecksilberluftpumpen. Da aber deren Förderung weit geringer ist,

¹⁾ Über Vakuumdestillation. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 35. S. 2158 (1902).

denlichts nimmt nur 15—30 Minuten Zeit in Anspruch. Auch bezüglich der Einzelheiten dieser Methode sei auf die Originalabhandlung, die

4

Fig. 307.

Fig. 308.

auch allgemein wertvolle Ratschläge über Vakuumdestillation enthält, verwiesen.

Die beiden zuletzt genannten Methoden der Vakuumherzeugung, auf denen übrigens auch die sich selbst evakuierenden *Dewarschen* Gefäße nach *A. Stock* beruhen (siehe S. 41), haben den gemeinsamen Übelstand, daß sie nicht anwendbar sind, wenn sich die zu destillierenden Substanzen mit Kohlendioxyd verbinden, und daß sie eine vollkommene Dichtheit der Apparatur voraussetzen. Ist dieses letztere nicht der Fall, so nimmt der Druck stetig zu, da die hineinströmende Luft nicht entfernt wird.

Beide Übelstände vermeidet ein von *A. Wohl* und *M. S. Losanitsch*¹⁾ vorgeschlagenes Verfahren der Vakuumherzeugung, das auf der von *James Dewar*²⁾ entdeckten Eigenschaft tiefgekühlter Kohle beruht, Luft und andere Gase energisch zu absorbieren und dabei eine außerordentlich niedrige Dampfspannung zu besitzen. Blutkohle erwies sich am geeignetsten. 20—30 g davon genügen, um größere Gefäße völlig zu evakuieren. Fig. 309 zeigt die Versuchsanordnung, deren nur scheinbare Kompliziertheit hauptsächlich durch die — gar nicht unbedingt nötige — Druckmeßapparatur (ein abgekürzter *Mac Leodscher* Vakuummesser, vgl. S. 150) hervorgerufen wird. Ein 2 l-Kolben wurde z. B. von 21 mm Druck nach 5 Minuten auf 0.046 mm, nach 15 Minuten auf 0.014 mm und nach 30 Minuten auf 0.006 mm evakuiert. Dabei war die Apparatur nicht vollkommen dicht, so daß also bei Anwendung der Methode die schwierige Herstellung einer absoluten Dichtung unnötig ist. Eine chemische Methode der Vakuumherzeugung in Exsikkatoren wird weiter unten behandelt.

Fig. 309.

b) Die Druckmessung.

Die Messung des Minderdrucks in evakuierten Gefäßen geschieht bei Drucken über 1 mm Quecksilber entweder mittelst abgekürzter Heber-

¹⁾ Über die Benutzung der Luftabsorption nach *Dewar* für die Destillation im hohen Vakuum und eine verkürzte Form des *Mac Leodschen* Vakuummessers. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 38. S. 4149 (1906).

²⁾ Gasabsorption durch Holzkohle bei niedriger Temperatur. Compt. rend. de l'Acad. des sciences de Paris. T. 139, p. 261 (1904); vgl. Chem. Zentralbl. 1904. II. S. 687.

barometer, deren offener Schenkel mit dem zu messenden Vakuum verbunden wird (Fig. 310, vgl. auch die Figuren 292, 294, 299, 307 und 319), oder durch Messung der hochgesaugten Quecksilbersäule in einem beiderseits offenen U-förmigen Rohr, dessen einer Schenkel mit der evakuierten Apparatur in Verbindung steht (Fig. 311).

Im letzteren Falle ist noch die Ablesung an einem gewöhnlichen Barometer nötig; der Barometerstand minus der angesaugten Quecksilbersäule -- beides in Millimetern Quecksilber -- ergibt erst den gesuchten Minderdruck. Somit ist das abgekürzte Heberbarometer im Gebrauch wesentlich einfacher; andererseits ist es bei Drucken, die wenig unter Atmosphärendruck liegen, unbrauchbar, ferner seine Füllung (Auskochen des Quecksilbers) nicht ganz einfach und eine gründliche Reinigung daher schwierig, und schließlich reißt das Quecksilber, wenn es bei plötzlicher Aufhebung des Vakuums rasch in den geschlossenen Schenkel zurückschnellt, leicht Luft mit, so daß das Instrument ungenau wird. Um dies und eine Zertrümmerung des geschlossenen Röhrendes beim Aufschlagen des Quecksilbers zu verhüten, gibt man dem U-förmigen Rohr unten an der Biegung eine stark verengte Stelle; durch die Reibung, die das Quecksilber hier erfährt, wird seine Geschwindigkeit bedeutend verringert und seine Stoßkraft vernichtet.

Die Ablesung an derartigen Instrumenten geschieht vor-
 teilhaft an Spiegelglasskalen, die sich in senkrechter Richtung
 so verschieben lassen, daß ihr Nullpunkt auf
 die eine Quecksilberkuppe eingestellt werden
 kann. Befindet sich das Auge in der Höhe
 der anderen Quecksilberkuppe in solcher
 Lage, daß sich das Spiegelbild der Pupille mit
 dem des Skalenteilstriches und der Queck-
 silberkuppe deckt, so trifft die über die
 letztere hinweggehende Visierlinie die Skala
 senkrecht, und man ist sicher, die Parallaxse
 -- den bei schiefen Visieren sich ergebenden
 Ablesungsfehler -- vermieden zu haben.

Fig. 310.

Fig. 311.

L. Claisen hat durch Kombination des Manometers mit einer Sicherheitsflasche (vgl. S. 135), die einerseits mit der Wasserstrahlpumpe, andererseits mit den zu evakuierenden Gefäßen in Verbindung steht, dem Instrument eine vor Verunreinigungen möglichst gesicherte Lage gegeben (Fig. 312).

Aber auch die andere Methode der Druckmessung, wonach die Länge einer hochgesaugten Quecksilbersäule bestimmt wird, hat durch Anordnung des Saugrohres unmittelbar neben einem Gefäßbarometer, welches das Quecksilberreservoir mit jenem teilt, eine so große Vereinfachung im Gebrauch erfahren, daß es auch in dieser Hinsicht den Vergleich mit der anderen Meßmethode nicht zu scheuen braucht. Fig. 313 zeigt ein derartig



Um diese Methode, die natürlich nur bei sehr hoher Luftverdünnung anwendbar ist und nur eine ungefähre Schätzung des Vakuums gestattet, sich aber durch ihre Bequemlichkeit empfiehlt, anzuwenden, muß man eine *Hittorfsche* Röhre in die Apparatur einschalten, wie es Fig. 316 darstellt. Ein Bunsenelement und ein ganz kleiner *Ruhmkorffscher* Funkeninduktor genügen, um die Röhre in Funktion zu setzen. Sobald sich das apfelgrüne Kathodenlicht an den Wänden des Glases zeigt, muß das den Kathodenstrahlen entsprechende Vakuum von etwa ein Millionstel Atmosphäre = ca. 0.001 mm

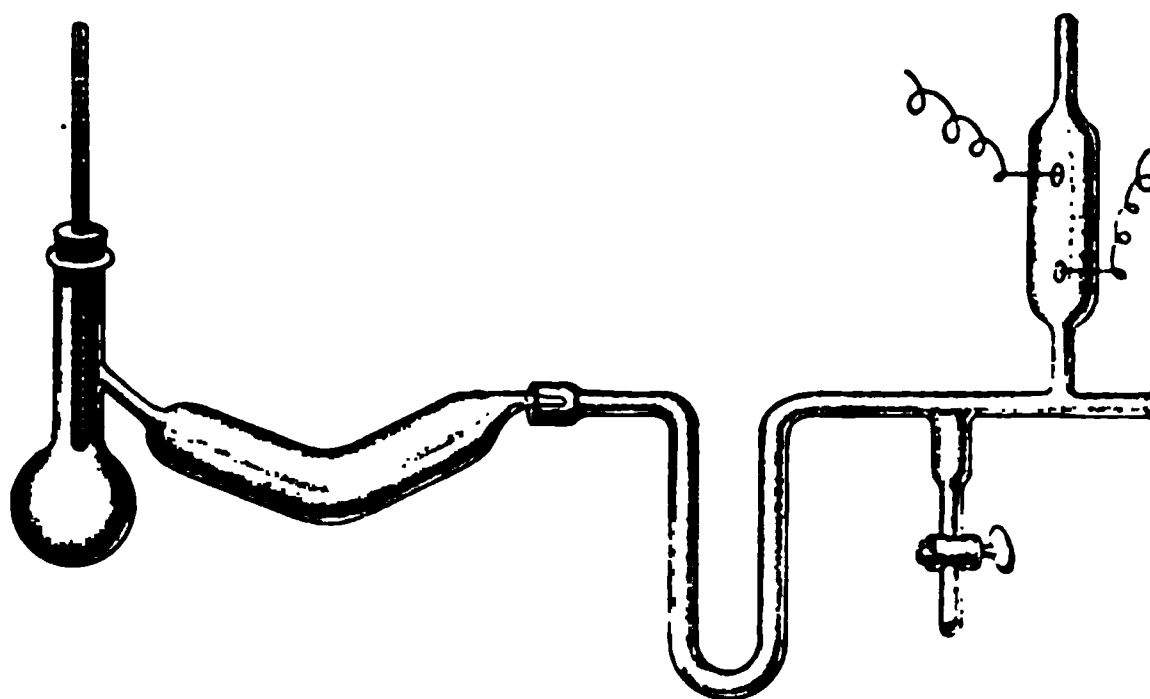


Fig. 316.

eingetreten sein; bei noch größerer Verdünnung verschwindet überhaupt jede elektrische Entladung.

An Stelle der *Hittorfschen* Röhre braucht man übrigens nur eine gewöhnliche mitevakuierte Glasröhre — eventuell ohnehin ein Teil der Apparatur — an zwei Stellen außen mit Stanniol zu belegen und die beiden Stanniolstückchen mit den Polen des Induktors zu verbinden.

c) Die übrige Apparatur und allgemeine Regeln.

Als Siedegefäße kommen dieselben Kolben in Anwendung, wie bei der gewöhnlichen Destillation, nur muß man sie so groß wählen, daß sie mit der zu destillierenden Flüssigkeit höchstens bis zur Hälfte gefüllt sind. Denn da die sich im Vakuum entwickelnden Dampfblasen viel größer sind, als bei gewöhnlichem Druck, so tritt bei der Vakuumdestillation sehr leicht ein Übersäumen und Überspritzen der Flüssigkeit ein.

Am wirksamsten verhindert man das häufige und überaus lästige Stoßen der siedenden Flüssigkeit infolge Siedeverzugs dadurch, daß man einen Luftstrom oder ein anderes indifferentes Gas mittelst einer Glaskapillare durch sie hindurchperlen läßt, und daß man den Destillationskolben nicht über freier Flamme, sondern in einem Flüssigkeitsbade erhitzt.

Fig. 317 zeigt die einfachste Art der für die Vakuumdestillation geeigneten Apparatur.

Weit vorteilhafter benutzt man zum Destillieren im Vakuum den schon oben beschriebenen Claisenkolben (vgl. Fig. 251). Durch den einen

Hals wird die Kapillare, durch den anderen das Thermometer eingeführt. Den Luft- oder Gasstrom reguliert man mit Hilfe eines Schraubenquetschhahnes, der das auf die Kapillare aufgesetzte Schlauchstück mehr oder weniger verschließt (vgl. Fig. 319). Füllt man das seitliche Rohr des Claisenkolbens mit Glasscherben und -Perlen, so erhält man — wie schon erwähnt — eine Art von *Hempelschem* Fraktionieraufsatz und außerdem einen ausgezeichneten Schutz gegen das Überspritzen von Flüssigkeit.

Um das Stoßen der Flüssigkeiten beim Arbeiten mit der Gerykpumpe zu vermeiden, empfehlen *Emil Fischer* und *C. Harries*¹⁾, statt einen Luftstrom, der immerhin das Vakuum etwas verschlechtert und die Pumpe schädigen kann, hindurchzuleiten, zwei bis drei linsengroße Stückchen Ziegelstein oder gebrannten Ton in den Kolben zu legen (vgl. Fig. 299).

Will man bei der Vakuumdestillation eine größere Anzahl von Fraktionen auffangen, ohne jedesmal das Vakuum unterbrechen und die Vorlage abnehmen zu müssen, so bedient man sich einer der überaus

Fig. 317.

Fig. 318.

zahlreichen Vorrichtungen, die ein Auswechseln der Vorlage ohne Unterbrechung der Destillation und ohne Aufhebung des Vakuums gestatten.

Fig. 318 zeigt die von *J. W. Brühl*²⁾ angegebene Apparatur; evakuiert wird an dem links unten befindlichen Tubus, das Destillat gelangt durch den Tubus rechts oben in das luftdicht verschlossene Gefäß und tropft in eines der von außen drehbar angeordneten und daher auswechselbaren Reagenzgläser.

Von *L. T. Thorne*³⁾ wurde ebenfalls eine derartige praktische Einrichtung vorgeschlagen (Fig. 319), die auch *Emil Fischer* und *C. Harries*¹⁾ empfohlen (vgl. Fig. 299, S. 139).

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Apparat zur fraktionierten Destillation im Vakuum. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 21. S. 3339 (1888).

³⁾ Über einen Apparat zur fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 16. S. 1327 (1883).

schon, wenn man die Schliffflächen mit Graphit einreibt, was am einfachsten durch Bestreichen derselben mit einem mittelharten Bleistift geschieht.¹⁾ Beim Arbeiten mit Brom kann man auch konzentrierte Schwefelsäure zum Schmieren von Hähnen benutzen.

Die sicherste Dichtung bieten Quecksilberverschlüsse. Sowohl Glas- hähne, wie Glasstopfen lassen sich durch geeignete Vorrichtungen mittelst Quecksilbers dichten. Fig. 321 stellt z. B. eine Stöpselflasche nach A. Stock²⁾



Fig. 321.

dar, die am Halse eine rinnenartige Erweiterung für Quecksilber trägt, so daß man darin z. B. Gase jahrelang ganz unverändert aufbewahren kann.

Die Quecksilberverschlüsse haben die Annehmlichkeit, absolut dicht zu schließen und trotzdem leicht beweglich und in jedem Augenblick auseinandernehmbar zu sein.³⁾ Bei luftdicht abzuschließenden Rührapparaten (vgl. Fig. 60, 61 und 62, S. 34 u. 35) spielt diese Eigenschaft der Quecksilberverschlüsse eine wichtige Rolle, ferner bei Rohrverbindungen in Ätherextraktionsapparaten (Fig. 352 und 358) und in Ozonapparaten, wo außerdem der chemisch edle Charakter des Quecksilbers zur Geltung kommt (s. achtes Kapitel).



Fig. 322.

Fig. 320.

Zur Dichtung der Verbindungsstellen zwischen Kautschukschlauch und Glasrohr oder zwischen Kautschukstopfen und Glasgefäß leistet konzentrierte Gummilösung, wie man sie zur Dichtung der Fahrradreifen benutzt, ausgezeichnete Dienste und ist wohl dem sonst empfohlenen Colloidium noch vorzuziehen (vgl. erstes Kap., S. 12).

Eine Quecksilberdichtung zwischen Gummischlauch und Glasrohr zeigt Fig. 322.⁴⁾

Als Kitten sind Guttapercha, Chatterton-Compound, Siegelack, Gips, Gelatine (S. 12) schon erwähnt worden und Chromgelatine wird weiter unten besprochen. Einen sehr bequem herzustellenden und zu verwendenden Kitt erhält man, wenn man Leinsamenmehl mit Wasser zu einem dicken Brei anführt. Ein vorzüglicher Kitt, der steinhart wird, ist auch ein Gemisch von Asbestpulver mit käuflicher

¹⁾ Vgl. R. Kempf, Praktische Studien über Vakuumsublimation. Journ. f. prakt. Chem. [N.F.]. Bd 78, S. 207 (1908).

²⁾ Die Quecksilberwanne, ein zu wenig bekanntes, nützliches Hilfsmittel bei gasanalytischen Arbeiten. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 41. S. 3839 (1908).

³⁾ Vgl. auch Georg W. A. Kahlbaum, Schliffe und Hähne. Zeitschr. f. Instrumentenkunde. Bd. 14. S. 21 (1894).

⁴⁾ Vgl. A. Stock und O. Guttmann, Über den Antimonwasserstoff und das gelbe Antimon. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 37. S. 885 (1904).

konzentrierter Wasserglaslösung; nach dem Auftragen und Trockenlassen der Masse bepinselt man sie mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch sich Kieselsäure abscheidet. 1 Teil Wasserglaslösung (spez. Gew.: 1.34) + 1 Teil Schlämmkreide + 19 Teile Kaolin bilden den sogenannten Karlsbader Patentkitt, der in 12 Stunden trocknet. Sehr vielseitig anwendbar, z. B. auf Holz, Glas, Porzellan, Stein und Metall, ist ein Kitt aus fein gepulverter Bleiglätte und Glyzerin; er erhärtet ziemlich schnell und widersteht der Einwirkung von Wasser und Säuren.

3. Destillieren unter Überdruck.

So wertvoll und unentbehrlich die Destillation bei vermindertem Druck vielfach auch ist, so kann doch der Fall eintreten, daß es nicht bloß schädlich ist, den Luftdruck herabzusetzen, sondern vielmehr von größtem Nutzen, ihn noch künstlich zu erhöhen.

Durch Destillation von Fettsubstanzen unter Druck gelang es z. B. *Engler*, petroleumähnliche Stoffe künstlich darzustellen.

Aber auch bei der einfachen Trennung eines Gemisches durch Destillation kann es von Vorteil sein, den Druck über eine Atmosphäre zu erhöhen, nämlich dann, wenn bei der dadurch steigenden Destillationstemperatur die Tensionskurven und mithin die Siedepunkte der zu scheidenden Substanzen weiter auseinander liegen, als bei niedrigeren Temperaturen. Ferner werden sich manche Substanzen im Vakuum nicht unzersetzt verflüchtigen, wohl aber unter Druck; dieses Verhalten werden alle leicht dissoziierenden Körper (z. B. Phosphorpentasulfid) zeigen, bei denen durch den Zerfall eine Volumvergrößerung ihres Dampfes stattfindet. Denn nach dem *Lenzschen* Zwangsgesetz ruft ein Zwang, der auf ein System ausgeübt wird, solche Veränderungen hervor, die an und für sich dem Zwange entgegen wirken.

*C. Engler*¹⁾, sowie *G. Krämer* und *A. Spilker*²⁾ haben Apparaturen für die Destillation unter Überdruck beschrieben; die zuletzt genannten Autoren arbeiteten mit einem schmiedeeisernen Destillationskessel, der, mit Regulierventil versehen, bei dem ziemlich konstant bleibenden Drucke von 25 Atmosphären abzudestillieren gestattete.

Über Sieden am Rückflußkühler unter Druck siehe fünftes Kapitel (S. 81).

4. Destillieren mit Wasserdampf.

a) Destillieren mit Wasserdampf von 100°.

Eine bei organisch-chemischen Arbeiten viel benutzte Trennungsmethode ist auch die Destillation im Wasserdampfstrom. Viele Substanzen,

¹⁾ Zur Bildung des Erdöles. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 21. S. 1818 (1888) und *C. Engler* und *Ed. Löhr*, Verhalten einiger organischer Säuren und Ester bei höherer Temperatur. Ebenda Jg. 26. S. 1437 (1893).

²⁾ Über die Zersetzung visköser Körper (Schmieröle) durch Destillation unter Druck. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 33. S. 2265 (1900).

die bei gewöhnlichem Druck weit oberhalb 100° destillieren, d. h. sieden, verflüchtigen sich ziemlich rasch mit Wasserdämpfen, wenn man sie in Wasser suspendiert und dieses zum Sieden erhitzt; oder wenn man Wasserdampf über die Substanz oder durch ihre Suspension in Wasser leitet. So lassen sich oft auch isomere Verbindungen glatt voneinander trennen: z. B. geht o-Nitrophenol leicht mit Wasserdämpfen über, während p-Nitrophenol quantitativ im Destillationskolben zurückbleibt.

Die zur Wasserdampfdestillation gebräuchlichste Apparatur zeigt Fig. 323. Als Dampfentwickler dient ein Blechtopf, wie ich ihn schon bei den Dampfbädern (S. 76) beschrieben habe, als Heizquelle am bequemsten ein niedriger Fletscherbrenner (S. 51); der Dampf strömt durch ein gebogenes Glasrohr in den das Gemisch enthaltenden Rundkolben, der schräg gestellt ist, um ein Hinüberspritzen der wallenden Flüssigkeit zu verhindern,

Fig. 323

und geheizt werden kann, um eine allzu starke Kondensation des Dampfes zu vermeiden. Wendet man statt eines metallenen Dampfentwicklers einen gläsernen Rundkolben an, so empfiehlt es sich, einige Stückchen Zink und ein wenig verdünnte Schwefelsäure dem Wasser hinzuzufügen. Während des Kochens findet dann eine ganz schwache Wasserstoffentwicklung statt, und man erhält einen regelmäßigen, stoßfreien Wasserdampfstrom. Der Kühler muß ziemlich lang sein und rasch von Wasser durchflossen werden. Erstarrt die Substanz im Kühler, so setzt sie sich schon in diesem fest; durch zeitweises Abstellen des Kühlwassers gelingt es bei Substanzen, die unter 100° schmelzen (was bei so flüchtigen Körpern meistens der Fall ist), leicht, sie aus dem Kühlrohr zu vertreiben.

Ein Dampfeinleitungsrohr, bei dem der Dampf aus vielen kleinen Öffnungen wagerecht austritt, hat *H. Stolzenberg*¹⁾ neuerdings vorgeschlagen

¹⁾ Dampfeinleitungsrohr. Chem.-Ztg. Bd. 32. S. 770 (1908).

(Fig. 324). Diese Einrichtung macht ein Schrägstellen des Kolbens überflüssig, da die Flüssigkeit in rasche Rotation gerät, ohne daß ein Spritzen eintritt.

Über die Beschleunigung der Wasserdampfdestillation durch Zusatz von etwas Schwefelsäure zu der zu destillierenden Flüssigkeit hat *K. Auwers*¹⁾ Mitteilungen gemacht. Fraktionierte Destillation im Wasserdampfstrom haben *M. J. Lazarus*²⁾, und *F. Tiemann* und *P. Krüger*³⁾ beschrieben.

b) Destillieren mit überhitztem Wasserdampf.

Bei sehr schwer flüchtigen Substanzen schaltet man zwischen Dampfentwickler und Destillationskolben ein konisch gewundenes Kupferrohr (Fig. 325) ein, das man durch einen Bunsenbrenner erhitzt.

An der Austrittsstelle des Dampfes kann man in den kleinen Tubus mittelst Asbestschnur ein Thermometer einsetzen.



Fig. 324.



Fig. 325.

Wenn man den Destillationskolben in einem Öl- oder Luftbade über 100° erhitzt, wobei man die Substanz nicht mit Wasser überschichtet, beschleunigt man die Destillation erheblich.

c) Destillieren mit Wasserdampf im luftverdünnten Raume.

Neuerdings hat *W. Steinkopf*⁴⁾ vorgeschlagen, bei der Destillation im Wasserdampfstrom gleichzeitig mit der Wasserstrahlpumpe zu evakuieren. Diese Arbeitsmethode ist in vielen Fällen von großem Nutzen, wenn es sich entweder um Körper handelt, die mit Wasserdämpfen flüchtig sind, aber von diesen bei höherer Temperatur angegriffen werden, oder

¹⁾ Über Trimethylbernsteinsäure Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 28. S. 265 (1895).

²⁾ Über fraktionierte Destillation im Wasserdampfstrom. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 18. S. 577 (1885).

³⁾ Über Veilchenaroma. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 26. S. 2675 (1893).

⁴⁾ Über Wasserdampfdestillation im luftverdünnten Raume. Chem.-Ztg. Bd. 32. S. 517 (1906).

um Trennung an und für sich beständiger, flüchtiger Verbindungen von nicht flüchtigen, durch heißes Wasser zersetzbaren Substanzen.

Die Apparatur ist im wesentlichen die der gewöhnlichen Dampfdestillation, nur ist die Vorlage ein Saugkolben, der einerseits mit dem *Liebigschen* Kühler, andererseits mit Manometer und Wasserstrahlpumpe luftdicht verbunden ist. Das Dampf liefernde Wasser wird besser im Ölbad, statt über freier Flamme erhitzt. Natürlich muß ferner der Schlauch, der den Dampferzeuger mit dem Destillationskolben verbindet, ein dickwandiger Druckschlauch sein.

Auf einen besonders gut wirkenden Kühler ist ein Hauptwert zu legen; am besten wendet man nicht einen Kondensator aus Glas, sondern aus Metall an, z. B. eine Zinnschlange.¹⁾

Nach dieser Methode ging Toluol bei 27 mm Druck und einer Dampftemperatur von 27.5°, Anilin bei 20 mm und 23°, Nitrobenzol bei 19 mm und 22.5° über.

5. Destillieren mit Alkohol- oder Ätherdampf.

An Stelle von Wasserdampf sind in einzelnen Fällen auch die Dämpfe anderer Flüssigkeiten zum Übertreiben von Substanzen und Trennen von Gemischen mit Erfolg angewendet worden.

*H. Bunzel*²⁾ beschrieb die Destillation mit Alkoholdämpfen, *P. Askenasy* und *Victor Meyer*³⁾ benutzten Ätherdämpfe mit großem Nutzen zum gleichen Zweck. Ferner stellte *Ludwig Knorr*⁴⁾ vom Acetonylacetone fest, daß es beim Abdestillieren seiner ätherischen Lösung mit den Ätherdämpfen in nicht unbeträchtlicher Menge übergeht, und *R. Kempf*⁵⁾ benutzte die Flüchtigkeit der Ameisensäure mit Ätherdämpfen zur Trennung derselben von Maleinsäure.

6. Trockene Destillation.

Die trockene Destillation, deren Hauptanwendung in der Technik in den Kokereien und Leuchtgasfabriken stattfindet, geschieht im Laboratorium gewöhnlich in Metallretorten, da Glasgefäße bei den oft notwendigen hohen Temperaturen und vor allem bei der leicht möglichen lokalen Überhitzung einzelner Stellen des Destillationsgefäßes meistens springen oder doch stark angegriffen werden.

Aus Gußeisen gefertigte Retorten⁶⁾ zeigen Fig. 326 u. 327. Wegen der schlechten Wärmeleitung ungeschmolzener fester Stoffe tritt eine teil-

¹⁾ Vgl. Chem.-Ztg. Bd. 32. S. 1083 (1908); Zur Anwendung der Dampfdestillation unter vermindertem Druck.

²⁾ Über die Oxydation des α -Pipicolins I. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 22. S. 1053 (1889).

³⁾ Über das Nitropropylen (Nitroallyl). Ebenda. Jg. 25. S. 1702 (1892).

⁴⁾ Verseifungsprodukte des Diacetbernsteinsäureesters. Ebenda. Jg. 22, S. 169 (1889).

⁵⁾ Oxydationen mit Silberperoxyd. III. Die Oxydation von p-Benzochinon. Ebenda. Jg. 39. S. 3721 (1906).

⁶⁾ Vgl. z. B. *A. Wohl* u. *C. Neuberg*, Über die Darstellung des Acroleins. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 32. S. 1353 (1899).

unter sonst gleichen Umständen der frei der Verdunstung zugänglichen Flüssigkeitsoberfläche direkt proportional¹⁾ Eine bestimmte Flüssigkeitsmenge verdunstet mithin in möglichst flacher Schale am raschesten.

Wesentlich unterstützt wird die Verdunstung noch, wenn für schnelle Fortführung der Dämpfe gesorgt wird. Dies kann entweder durch Herstellung eines Vakuums geschehen, in welchem sich die vergasteten Moleküle viel rascher bewegen als im luftgefüllten Raume, oder aber auf mechanische Weise: z. B. mittelst eines über die verdampfende Flüssigkeitsoberfläche geblasenen Luft- oder Gasstroms.

Bezüglich der Luftdruckerniedrigung gilt die *Stefansche Formel*²⁾, wonach angenähert die Verdampfungsgeschwindigkeit direkt proportional dem Dampfdruck der Substanz, umgekehrt proportional dem Luftdruck ist:

$$V = \text{konst.} \frac{p'}{p}, \text{ vorausgesetzt, daß } p' \text{ klein ist}$$

gegen p .

Zum Eindampfen von Flüssigkeiten in Schalen oder Bechergläsern im Vakuum hat *VL. Staněk* einen mit Dampf heizbaren Apparat (Fig. 329) vorgeschlagen. Statt des Thermometers (vgl. die Figur) kann ein Vakuummesser oder ein mit Glasrohr versehener Tropftrichter zur Ergänzung der verdampfenden Flüssigkeit oder endlich ein kapillar endigendes Glasrohr zum Durchleiten eines Luft- oder Gasstroms durch die Flüssigkeit aufgesetzt werden. Verbindet man den Apparat nicht direkt mit der Luftpumpe, sondern schaltet einen Kühler und eine Vorlage dazwischen, so läßt sich das Destillat auch auffangen.

Zum Abdampfen größerer Flüssigkeitsmengen im Vakuum dienen Apparate von der Art, wie sie Fig. 330 zeigt. Auch dieser Apparat wird für Dampfheizung eingerichtet und besitzt außerdem ein horizontal gelagertes Rühr-

Fig. 329.

werk; in der Figur rechts befindet sich die Kühlvorrichtung zur Kondensation der entweichenden Dämpfe.

unterhalb des Siedepunktes mit „Verdunsten“, beim Siedepunkt mit „Verdampfen“ zu bezeichnen.

¹⁾ Vgl. z. B. *R. Kempf*, Praktische Studien über Vakuum-Sublimation. Journ. f. prakt. Chemie [2], 78, 211 (Fußnote 3) (1908)

²⁾ *J. Stefan*, Versuche über die Verdampfung. Ber. d. k. k. Akad. zu Wien [2], 68, 385 (1873). — Vgl. auch *H. Arctowski*, Z. f. anorg. Chem., 12, 427 (1896).

Porzellaneinsätze (Fig. 340), die man z. B. halb mit Natronkalk und halb mit Schwefelsäure füllt. Einfacher ist es, auf der konzentrierten Schwefelsäure eine Kristallisierschale mit Natronkalk schwimmen zu lassen.

Ein Nachteil beim Gebrauch von konzentrierter Schwefelsäure als Trockenmittel besteht darin, daß sich im Exsikkator Schwefeldioxyd entwickelt, sobald organische Substanz in die Säure hinein gelangt, was beim organischen Arbeiten nicht ganz zu vermeiden ist.

Verliert eine chemische Verbindung im Exsikkator Kohlendioxyd, so trocknet man sie in einer Kohlendioxydatmosphäre, verliert sie Ammoniak, so trocknet man sie in einer Ammoniakatmosphäre; diese letztere stellt man am einfachsten so her, daß man einige feuchte Salmiakkristalle auf das feste Ätzkali legt.

Läßt man im Exsikkator Schwefelkohlenstoff, Äther, Chloroform oder Benzol verdunsten, so beschickt man ihn statt mit einem der bisher genannten Trockenmittel nach dem Vorschlage von *C. Liebermann*¹⁾ mit Stücken niedrig schmelzenden Paraffins oder am besten mit einer zu Brei erstarrten Lösung von Paraffin in Paraffinöl (*Paraffinum liquidum*); das Paraffin zerfließt, ohne seine Absorptionsfähigkeit einzubüßen und gibt die angezogene Substanz bei der Destillation wieder ganz rein ab. Am schnellsten wird Schwefelkohlenstoff, am langsamsten Benzol absorbiert; an Schwefelkohlenstoff vermag Paraffin mehr als sein dreifaches Gewicht, an Äther mehr als sein zweifaches aufzunehmen.

Exsikkatoren werden also beschickt:

Zur Absorption von	mit
Wasser	Chlorcalcium, Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd, Ätzkali.
Flüchtigen Säuren	Natronkalk, Ätzkali, Ätznatron.
Flüchtigen Basen	Schwefelsäure
Schwefelkohlenstoff, Äther, Chloroform, Benzol	Paraffin.

Um in Schwefelsäureexsikkatoren — am besten sind die *Hempelschen* dazu geeignet — ein hohes Vakuum auf chemischem Wege zu erzeugen, braucht man nur ein Schälchen von ca. 10 cm³ Äther hineinzustellen, auf

¹⁾ Exsikkator für Schwefelkohlenstoff, Äther, Chloroform und Benzol. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 12. S. 1294 (1879).

geweben aus Nickel aus und stellte es in mehreren Etagen übereinander in einen hohen Vakuumexsikkator (vgl. z. B. Fig. 338), der unten eine Schale mit konzentrierter Schwefelsäure enthielt; nach 24 Stunden war der Fleischbrei (ca. 125 g) völlig trocken.

Spezielle Angaben über das Trocknen von Analysensubstanzen (im Schiffchen usw.) finden sich im Abschnitt über Elementaranalyse.

Das Trocknen von Gasen und Flüssigkeiten geschieht fast stets nach chemischen Methoden und wird daher im V. Abschnitt dieses Kapitels behandelt (vgl. auch das achte Kapitel).

9. Sublimieren.

Die Sublimation besteht, wie die Destillation, aus zwei gesonderten Vorgängen, nämlich aus der direkten Überführung eines festen Stoffes durch Wärmezufuhr in den dampfförmigen Zustand und aus der direkten Verwandlung des Dampfes in den festen Zustand zurück, ohne daß weder im ersten noch im zweiten Teil des Prozesses die flüssige Phase berührt wird. Als Sublimation im weiteren Sinne kann man es gelten lassen, wenn sich die Dämpfe einer geschmolzenen Substanz, also einer Flüssigkeit, unmittelbar zum festen Aggregatzustand verdichten.

Aus zahlreichen Gründen, auf die ich hier nicht näher eingehen kann, muß man die Sublimation als die rationellste und eleganteste Reinigungsmethode für feste organische Substanzen bezeichnen; sie übertrifft namentlich die Umkristallisation oft durch die Geringfügigkeit der Materialverluste und durch die durchgreifende reinigende Wirkung.¹⁾

Die Anwendbarkeit der Sublimation ist keineswegs auf einige besonders flüchtige Substanzen beschränkt, sondern umfaßt beinahe alle Körperklassen der organischen Chemie, wenn man von den hochmolekularen Verbindungen der Kohlenhydrate und der Eiweißstoffe absieht.

Durch Herabsetzung des äußeren Druckes wird die Geschwindigkeit der Verflüchtigung ganz wesentlich erhöht (vgl. die S. 160 erwähnte *Stefan*-sche Formel, die auch für die Verdunstung fester Körper zutrifft), so daß Substanzen, die bei gewöhnlichem Druck unterhalb ihrer Zersetzungstemperatur praktisch nicht sublimierbar sind, im Vakuum ausgezeichnet sublimieren. Zu diesen Körpern gehören auch viele hochmolekulare Verbindungen von komplizierter Zusammensetzung, z. B. Indigo, Morphin, Chinin, Saccharin, Diketopiperazine u. a.

Dabei ist durchaus nicht etwa das höchste praktisch erreichbare Vakuum, wie man es mittelst Quecksilberluftpumpen erhält, notwendig, sondern es genügt ein Minderdruck von ca. 0,3 mm, wie ihn ohne Schwierigkeit auch bei nicht absolut dicht schließender Apparatur die Gerykölluft-

¹⁾ Vgl. darüber auch z. B. *E. v. Gorup-Besanez*, Beschreibung eines Sublimationsapparates. *Liebigs Ann. d. Chem. u. Pharm.* Bd. 93. S. 265 (1855); ferner: *C. N. Rüber*, Ein neuer Sublimationsapparat. *Ber. d. Deutschen chem. Ges.* Jg. 33. S. 1655 (1900) u. a.

gestellte Einrichtung ¹⁾ genügt im allgemeinen für diesen Zweck. Die Substanz befindet sich in einem Porzellan- oder Platinschiffchen in der Mitte eines langen Glasrohrs, das durch ein Luftbad hindurch geführt ist und auf der einen Seite mit einer Saugpumpe, auf der anderen mit einer Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure in Verbindung steht. Will man nicht Luft, sondern ein indifferentes Gas durch das Glasrohr saugen, so verbindet man die Waschflasche mit einem Gasreservoir, z. B. einem *Kippschen* Apparate für Kohlendioxyd oder Wasserstoff. Ragt die Glasröhre rechts (vgl. die Figur) etwa 10–20 cm aus dem Luftbade heraus, so genügt

Fig. 347

die Luftkühlung bei nicht zu raschem Gasstrom im allgemeinen vollkommen zur Kondensation der Dämpfe.

b) Sublimieren bei Minderdruck.

Der zuletzt beschriebene Apparat kann bei genügend fördernder Pumpe und langsamem Gasstrom auch zur Vakuumsublimation dienen.

Für die Sublimation größerer Mengen im hohen Vakuum und für fraktionierte Sublimation eignet sich der in Fig. 348 abgebildete Apparat²⁾, der handlich ist und sich leicht auseinandernehmen, reinigen und trocknen läßt. Er wird aus Jenaer Geräteglas angefertigt und besteht aus drei Teilen, die durch zwei gut schließende Glasschliffe miteinander verbunden sind, nämlich einem birnförmigen, schräg nach unten gerichteten Gefäß zur Beschickung mit dem Sublimationsgut, einem weiten horizontalen Rohr zur Aufnahme des Sublimats und einer abschließenden Haube mit

¹⁾ Vgl. J. Volhard, Darstellung von Brenzschleimsäure aus Furfurol. *Liebigs Ann. d. Chem. u. Pharm.* Bd. 261. S. 380 (1891).

²⁾ R. Kempf, Oxydationen mit Silberperoxyd Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 39. S. 3722 (1906); Ein Apparat für Sublimationen im Vakuum. *Chem.-Ztg.* Bd. 30. S. 1250 (1906); Praktische Studien über Vakuumsublimation. *Journ. f. prakt. Chem.* [N. F.] Bd. 78. S. 201 (1908).

an der Wasserstrahlpumpe ausgeführt wurden und unter anderem auch Aminosäuren und deren Anhydride betrafen, beschrieben sind.

Eine große Anzahl Sublimationen beim Vakuum des Kathodenlichts haben *F. Kraft* und *H. Weilandt*¹⁾, sowie *F. Damm* und *F. Kraft*²⁾ mitgeteilt; die Siedetemperaturen einiger fester Substanzen nach diesen Untersuchungen, die mit Hilfe der *v. Baboschen* Quecksilberluftpumpe angestellt wurden, sind aus der folgenden, nach steigenden Temperaturen geordneten Tabelle zu entnehmen.

	Schmelzpunkt	Siedepunkt
Anthracen	213°	103—104°
Thein (Koffein)	234—235°	116°
Alizarin	289—290°	153°
Theobromin	329—330°	156°
Indigo	—	156—158°
Chrysen	248°	169°
Morphin	253°	191—193°
Zinnober	—	400°

Das Sieden der Kristalle gibt sich durch eine tanzende Bewegung der kleinsten Substanzteilchen oder ein Vibrieren der ganzen Masse zu erkennen; die Temperatur, bei der dieser Vorgang eintritt, läßt sich aber nicht so genau bestimmen, wie bei siedenden Flüssigkeiten. Im allgemeinen ist es überhaupt zweckmäßiger, bei Sublimationen nicht bis zum Sieden zu erhitzen, sondern nur bis zu einem erträglich raschen Verdunsten, denn die Aussichten, reine Substanzen zu gewinnen, steigen im gewissen Sinne mit der Verflüchtigungsdauer.³⁾

Zum Sublimieren kleiner, sehr schwer flüchtiger Substanzmengen im höchsten, praktisch erreichbaren Vakuum ist der „Hochvakuumdestillationskolben“ nach *Gaede* (Fig. 350) aufs beste geeignet. Auf dem Boden des Rundkolbens wird die zu sublimierende (oder destillierende) Substanz ausgebreitet, in den röhrenförmigen Einsatz eine Kältemischung, z. B. festes Kohlendioxyd und Äther, eingefüllt und der Apparat nach dem sorgfältigen Einfetten des Schliffs mit der Quecksilberluftpumpe

Fig. 350.

¹⁾ Sublimationstemperaturen im Vakuum des Kathodenlichts. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 29. S. 2240 (1896).

²⁾ Über Autoreduktion einiger Metalloxyde im Vakuum des Kathodenlichts und über die Flüchtigkeit der entsprechenden Sulfide. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 40 S. 4775 (1907).

³⁾ Vgl. Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] Bd. 78. S. 205 u. 249 (1908).

oder noch mehr von dem Solvens hinzugefügt. Auch schwaches Erwärmen — am bequemsten in dem Heizschrank nach *C. Daeschner*¹⁾ (Fig. 351) — bewirkt öfters ein Verschwinden der Emulsion.

Am sichersten hilft aber Zentrifugieren. Läßt man ein solches schleimiges Gemisch, wie es z. B. fast stets beim Ausschütteln von Harn auftritt, nur wenige Minuten auf einer größeren Gefäßzentrifuge (siehe S. 119 ff.) rotieren, so findet man in den meisten Fällen die Flüssigkeit klar und leicht filtrierbar, und die Schichten bilden eine scharfe Zone.

Als Ausschüttungsflüssigkeit dient gewöhnlich Äther, der sich in wässrigen Flüssigkeiten nur wenig löst, sehr flüchtig ist und die meisten organischen Substanzen löst. Jedoch weist der gewöhnliche Äther des

Handels, namentlich wenn er lange und im Lichte gestanden hat, manche unangenehme Eigenschaften auf; so enthält er fast stets Alkohol, der auf starke organische Säuren veresternd wirken kann, sodann die Oxydationsprodukte des Alkohols: Aldehyde und Säuren, ferner organische Superoxyde, die die Verharzung leicht oxydabler Verbindungen bewirken können, und schließlich Wasserstoffsuperoxyd. Man muß also beim Ausäthern empfindlicher Substanzen, z. B. aliphatischer Säuren, eine umständliche Reinigung des käuflichen Äthers vorausgehen lassen (siehe hierüber unter „Unkristallisieren“.

Bei Fettextraktionen ist besonders auf reinen Äther zu achten; enthält er neben Fett Wasserstoffsuperoxyd²⁾, das in feuchtem Äther

Fig. 351

oft anwesend ist, oder Äthylhyperoxyd, so explodiert er beim Eindampfen schon bei gelinder Temperatur unter starkem Knall äußerst heftig³⁾; es ist vorgekommen, daß durch eine derartige Explosion der Boden einer offenen Platinschale, in der die ätherische Lösung eingedampft wurde, platt gedrückt und zum Teil zerrissen wurde.

Die überaus große Flüchtigkeit des Äthers (Siedepunkt 35°) hat zwar den Vorzug, daß die gelösten Substanzen nicht hoch erhitzt zu werden brauchen, wenn das Lösungsmittel abdestilliert wird, hat aber andererseits die wenig erwünschte Folge, daß beim Arbeiten mit Äther eine erhebliche Feuers-

¹⁾ Ein Heizschrank für Scheidetrichter. Chem.-Ztg. Bd. 27. S. 121 (1903).

²⁾ *J. W. Brühl*, Über das Wasserstoffhyperoxyd. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 28. S. 2858 (1895).

³⁾ *Ed. Schär*, Über abnorme Ätherexplosionen. Arch. d. Pharm. Bd. 225, S. 623 (1887).

gefahr besteht, und daß stets große Verluste durch Verflüchtigung eintreten. Ferner beträgt die Löslichkeit des Äthers in Wasser etwa 8% (siehe unten), und umgekehrt wird Wasser von ihm aufgelöst, was einerseits einen Verlust, andererseits eine Verunreinigung des Äthers bedeutet.

Alle diese unangenehmen Eigenschaften hat Benzol als Extraktionsmittel nicht; seine Anwendbarkeit ist jedoch beschränkter als die des Äthers, weil viel mehr organische Verbindungen sich in diesem, als in jenem lösen. Hierauf beruht eine Methode der fraktionierten Extraktion: man schüttelt aus einem Reaktionsgemisch zunächst mittels Benzols die hierin löslichen Substanzen aus, sodann mittels Äthers die übrigen.

Außer Äther und Benzol kann man noch viele andere organische Solventien, die sich mit Wasser oder wenigstens mit konzentrierten wässrigen Lösungen nicht mischen, zum Ausschütteln verwenden, so z. B. Essigester, der sich oft besonders empfiehlt, Amylalkohol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Toluol, Petroläther usw. (siehe unter „Umkristallisieren“, S. 187). Wasser nimmt nach *W. Herz*¹⁾ von einigen dieser Ausschüttelflüssigkeiten folgende Mengen auf:

von Äther	8·11%
„ Amylalkohol	3·28%
„ Chloroform	0·42%
„ Schwefelkohlenstoff	0·17%
„ Benzol	0·08%
„ Ligroin	0·34%
„ Anilin	3·48%

Gewöhnlicher Alkohol kann zum Extrahieren wässriger Lösungen dienen, wenn man diese zuvor mit Pottasche gesättigt hat.

Auch sonst erzielt man Vorteile, nämlich eine wesentliche Beschleunigung des Lösungsvorganges, wenn man beim Ausschütteln im Scheidetrichter der wässrigen Flüssigkeit ein leicht lösliches anorganisches Salz zusetzt, z. B. Kochsalz, wovon man auf 100 *cm*³ wässriger Lösung ca. 25 bis 30 *g* feingepulvert anwendet. Ferner erleichtert ein solcher Zusatz von Kochsalz, Ammoniumsulfat, Calciumchlorid usw. beim Ausschütteln besonders mit Essigester häufig ein scharfes Trennen der Schichten (vgl. auch unter „Aussalzen“, S. 197).

Feste Substanzen lösen sich in dem Augenblicke, in dem sie aus einer wässrigen Lösung ausgefällt werden, weit leichter in organischen Lösungsmitteln, als später; in manchen Fällen ist es daher zweckmäßig, die auszufällende Lösung zunächst mit dem Solvens zu überschichten und erst dann unter stetigem Schütteln das Fällungsmittel hinzuzufügen. So läßt sich z. B. Fluoresceïn leicht ausäthern, wenn man die verdünnte alkalische

¹⁾ Über die Löslichkeit einiger mit Wasser schwer mischbarer Flüssigkeiten. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 31. S. 2669 (1898).

Lösung des Farbstoffs mit Äther überschichtet, dann mit verdünnter Schwefelsäure fällt und nun schüttelt.¹⁾

Auf Grund physikalisch-chemischer, theoretischer und experimenteller Untersuchungen, die zuerst von *Berthelot* und *Jungfleisch*, dann von *van't Hoff*, *Riecke*, *Nernst* u. a. angestellt worden sind²⁾, lautet eine praktische Vorschrift beim Ausschütteln von Flüssigkeiten, daß man nicht einmal mit viel der betreffenden Ausschüttungsflüssigkeit, sondern öfter mit einer geringeren Menge davon ausschütteln soll. Auf diese Weise wird mit einer gegebenen Quantität Lösungsmittel ein vollkommneres Ausschütteln erreicht.

b) Selbsttätige Extraktion von Flüssigkeiten.

Namentlich bei Substanzen, die in Wasser leicht, in der Ausschüttungsflüssigkeit dagegen schwer löslich sind, und bei größerer Flüssigkeitsmenge gestaltet sich das soeben beschriebene Ausschütteln im Scheidetrichter zu einer höchst mühsamen und umständlichen Operation, die bisweilen selbst nach 20- bis 30maliger Wiederholung noch lange nicht quantitativ zum Ziele führt.

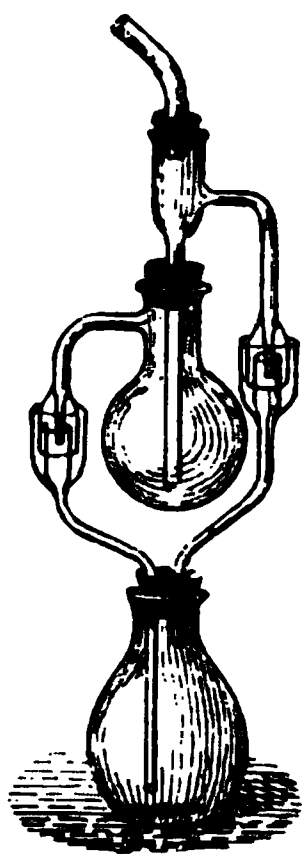


Fig. 352.

In solchen Fällen sind automatische Extraktionsvorrichtungen von unschätzbarem Wert, und daraus erklärt es sich, daß unzählige Arten solcher Apparate, die auch allen speziellen Anforderungen genügen, konstruiert und vorgeschlagen wurden. Hier sollen nur die wichtigsten Typen, die sich auch für den allgemeinen Gebrauch bewährt haben, Erwähnung finden.

Einen verhältnismäßig recht einfachen Apparat hat *H. Schwarz*³⁾ beschrieben (Fig. 352). Das Extraktionsmittel, das spezifisch leichter als die zu extrahierende Flüssigkeit sein muß, wird in den unteren Kolben, die ausziehende Flüssigkeit in den oberen Kolben eingefüllt und der Apparat oben mit einem Rückflußkühler verbunden; beim Erhitzen steigen die Dämpfe des Lösungsmittels durch das seitliche Rohr rechts in den Kühler empor und werden hier kondensiert; das verdichtete Extraktionsmittel gelangt dann auf den Boden des oberen Kölbchens, durchstreicht die zu extrahierende Flüssigkeit, sammelt sich mit der gewünschten Substanz beladen darüber an und fließt endlich durch das Seitenrohr links wieder in das Siedegefäß zurück. Die seitlichen Rohrverbindungen sind durch Quecksilberschlüsse hergestellt (siehe S. 154).

¹⁾ Vgl. z. B. *Emil Fischer*, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate. 1905. S. 73.

²⁾ Vgl. *A. A. Jakowkin*, Zur Frage über die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln. Zeitschr. f. physikal. Chem. Bd. 18. S. 585 (1895).

³⁾ Apparat zum Ersatz des Ausschüttelns mit Äther, Ligroin etc. Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. 23. S. 368 (1884).

zufriedenstellend; ebenso ist die Extraktionsvorrichtung nach *F. Kutscher* und *H. Steudel*¹⁾ zu empfehlen.

Neuerdings hat *C. Zelmanowitz*²⁾ einen etwas komplizierten Extraktionsapparat (Fig. 359) angegeben, der wohl nur für sehr große Flüssigkeitsmengen (etwa von 1 l an aufwärts) in Frage kommt. Die bei dieser Vorrichtung notwendigen überaus zahlreichen Korkstopfen und Kautschukverbindungen dürften manche Unzuverlässigkeiten herbeiführen. Die Flüssigkeit wird mit dem Extraktionsmittel, das leichter als Wasser sein muß, durch einen Rührer in innige Berührung gebracht und die Extraktion dadurch wesentlich beschleunigt. Eine mit etwas Schwefelsäure angesäuerte Lösung von 0.5 g Hippursäure in 250 cm³ Harn war nach ca. 6stündigem Extrahieren quantitativ ausgezogen; ebenso wurde aus einer stark verdünnten Hippursäurelösung (0.5 g in 1.2 l Wasser) nach ca. 8stündigem Extrahieren das volle Gewicht der angewandten Menge Hippursäure zurückgehalten.

Fig. 359.

Für die Extraktion von Flüssigkeiten mit spezifisch schwereren Extraktionsmitteln dient der von *O. Stephani* und *Th. Böcker*³⁾ angegebene Apparat, dessen Konstruktion aus der Fig. 360 ersichtlich ist; er kann auch zur Extraktion von festen Körpern mit jedem beliebigen Lösungsmittel Anwendung finden.

2. Extrahieren von festen Körpern.

a) Mazerieren und Digestieren.

Um feste Stoffe mit einem Lösungsmittel zu extrahieren, wird es häufig ausreichen, das betreffende Material fein zu zerreiben und es mit

¹⁾ Beschreibung eines Ätherextraktionsapparates. Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 39. S. 473 (1903).

²⁾ Über einen neuen Apparat zur Extraktion wässriger Flüssigkeiten mittelst Äther, Ligroin usw. sowie anderer Lösungen mittelst nicht damit mischbarer, spezifisch leichter Solventien. Biochem. Zeitschr. Bd. 1. S. 253 (1906).

³⁾ Ein neuer Extraktionsapparat. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Bd. 35. S. 2698 (1902).

dem Lösungsmittel in einem Kölbchen oder einer Schale zu mazerieren (Behandlung bei gewöhnlicher Temperatur) oder zu digerieren (Behandlung bei gelinder Wärme). Man filtriert dann vom Ungelösten ab, destilliert die Lösung und wiederholt die Extraktion nach Bedarf so lange, bis eine Probe des Extraktionsmittels beim Eindampfen auf einem Uhrglase keinen merklichen Rückstand mehr hinterläßt.

Sollen größere und schwerer lösliche Substanzmengen aus einem Gemisch ausgelaugt werden, so bedient man sich automatisch wirkender Apparate. Es sind eine große Zahl derartiger Apparate beschrieben worden.

b) Selbsttätige Extraktion von festen Körpern.

Zum Lösen oder Extrahieren mittelst kalter Lösungsmittel hat *Ubbelohde*¹⁾ einen einfachen Apparat

Fig. 362.

Fig. 360.

Fig. 361.

(Fig. 361) angegeben, dessen Wirkung darauf beruht, daß gesättigtere Laugen in verdünnteren andauernd zu Boden sinken. In den Zylinder *A* kommt die Extraktionsflüssigkeit, in das hineingehängte Gefäß *B* die zu extrahierende Substanz; die Flüssigkeit dringt durch die feinen Öffnungen an die Substanz in *B* heran, löst Teile davon auf und sinkt als gesättigte Lösung durch das enge Rohr zu Boden, während gleichzeitig neue unverbrauchte Schichten des Lösungsmittels oben nachfließen.

¹⁾ Autolysator nach Dr. *Ubbelohde*. Chem.-Ztg. Jg. 28. S. 953 (1904).

Fassungsraum in einem Flüssigkeitsbade zu erhitzen. Als Heizflüssigkeit bis 100° dient Wasser, für höhere Temperaturen mehr oder weniger verdünntes Glyzerin.

Für selbsttätige Extraktionen fester Körper im größten Maßstabe sind Apparate aus verzinnem Kupferblech in Gebrauch, die auf dem *Soxhletschen* Prinzip beruhen und bei größeren Versuchen oft die besten Dienste leisten, so z. B. beim Entfetten von Pflanzensamen etc. Fig. 367 zeigt einen derartigen Apparat; am Schlusse der Operation befindet sich das Extrakt in der Destillierblase, der größte Teil des Lösungsmittels in reinem Zustande im Sammelgefäß und das ausgezogene Material im Extraktor.

Eine Kombination eines *Soxhletschen* Extraktionsapparates für feste Körper und eines Extraktionsapparates für Flüssigkeiten findet sich bei dem von *E. Jerusalem*¹⁾ angegebenen Apparat, der zum Ausziehen von Gemischen breiiger oder sirupöser Konsistenz anwendbar ist; die Vorrichtung leistet z. B. beim Ausäthern von Milchsäure, — die in Wasser sehr leicht, in Äther aber nur wenig löslich ist, — aus einem breiartigen Gemenge tierischer Substanzen gute Dienste.

Sowohl bei den Extraktionsapparaten für Flüssigkeiten, wie bei denen für feste Körper sind, wie schon oben bemerkt, alle Korkstopfen und alle Gummiverbindungen möglichst zu vermeiden. Häufig lassen sie sich durch Glasschliffe oder durch Quecksilberverbindungen (siehe S. 154) umgehen.

Die Unannehmlichkeiten der Korkstopfen bestehen einerseits darin, daß sie infolge ihrer Porosität bei allen Versuchen von längerer Dauer große Verluste an Lösungsmittel bedingen, andererseits darin, daß die Korksubstanz Stoffe enthält, die in Äther und besonders in Alkohol löslich sind, und die mithin das Extrakt verunreinigen.

Um sich gegen diese Übelstände zu schützen, kann man sich verschiedener Dichtungsmittel bedienen, die zum Teil schon im ersten Kapitel (siehe S. 12), zum Teil in diesem Kapitel (siehe S. 154) beschrieben worden sind. *G. Neumann*²⁾ empfahl speziell als Dichtungsmittel für Korkstopfen an Ätherextraktionsapparaten Chromgelatine, die nach dem Belichten in Wasser und den organischen Lösungsmitteln unlöslich ist: man löst 4 Teile Gelatine in 52 Teilen kochenden Wassers, setzt 1 Teil Ammoniumbichromat hinzu und bestreicht mit dieser Lösung den Korken, den man dann 1—2 Tage dem Lichte aussetzt. Auch gewöhnliche Gelatinelösung (Tischlerleim), ferner Wasserglas — allein oder mit Asbest — kann zum Dichten von Korkstopfen dienen.

3. Umkristallisieren.

Nächst der Destillation und der Sublimation ist die Umkristallisation die wichtigste und am häufigsten angewandte Reinigungsmethode

¹⁾ Über ein neues Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Milchsäure in Organen und tierischen Flüssigkeiten. *Biochem. Zeitschr.* Bd. 12. S. 383 (1908).

²⁾ Zwei Apparate zur Extraktion mit Flüssigkeiten aus Lösungen. *Ber. d. Deutschen chem. Ges.* Jg. 18. S. 3064 (1885).

im chemischen Laboratorium. Sie beruht, wie die übrigen in diesem Abschnitt besprochenen Operationen, auf der verschiedenen Löslichkeit der zu trennenden Stoffe.

a) Allgemeine Methodik der Umkristallisation.

Einen gelösten und mit der Lösung im stabilen Gleichgewicht befindlichen festen oder flüssigen Körper kann man auf drei verschiedenen Wegen zur Abscheidung bringen: entweder durch Abkühlen oder durch Einengen (entweder Verdunsten oder Verdampfen) oder durch Aussalzen der Lösung. Als vierte, aber noch nicht ausgebaute Methode käme vielleicht äußerst schnelles Zentrifugieren in Betracht.

Bei der Umkristallisation benutzt man gewöhnlich die erste Methode, daneben besonders bei leichter flüchtigen Lösungsmitteln, und wenn die Substanz in der Kälte beinahe ebenso leicht löslich ist, wie in der Hitze — auch die zweite Methode: die des Einengens (siehe hierüber unter „Eindampfen“, S. 159).

Von der umzukristallisierenden Substanz stellt man zunächst eine in der Siedehitze gesättigte Lösung her, entfärbt eventuell mit Tierkohle oder



Fig. 368.

einem anderen Mittel (vgl. unten), filtriert heiß (vgl. S. 100) und läßt freiwillig erkalten oder wendet Kühlmittel (vgl. S. 41) an, eventuell bis zum Sinken der Temperatur in die Nähe des Gefrierpunkts der Lösung. Je langsamer das Abkühlen geschieht, und je erschütterungsfreier das Kristallisationsgefäß steht, um so größer und schöner ausgebildet werden die Kristalle, aber nicht um so reiner; große,

derbe Kristalle schließen häufig mechanisch Mutterlauge mit ein. Bei der Herstellung von Analysensubstanz beschleunigt man daher die Kristallabscheidung durch Umrühren und rasches Abkühlen der Lösung.

Als Kristallisationsgefäße dienen vorzugsweise Bechergläser; will man aber die Lösung durch freiwilliges Verdunstenlassen einengen, so wählt man Kristallisierschalen, über die man größere Trichter oder mit Filtrierpapier überspannte Holzrahmen anbringt, um sie vor dem Einstauben beim Stehen an der freien Luft zu bewahren.

An Stelle eines Becherglases kann man mit Vorteil das Zwischenglied zwischen einem solchen und einem Erlenmeyerkolben anwenden: den sogenannten Phillipsbecher (Fig. 368 und 369). Vor den zylindrischen Bechergläsern haben diese konischen große Vorzüge: Die Niederschläge setzen sich, wie schon *Berzelius*¹⁾ hervorhob, weniger an den Wandungen fest, ferner sind diese ältesten analytischen Fällungsgefäße stabiler und handlicher; vor den Erlenmeyerkolben haben sie den Vorzug, daß ihr Innenraum bequemer zugänglich ist.

¹⁾ *J. J. Berzelius, Lehrbuch der Chemie. IV. Aufl. 1841. Bd. 10. S. 428.*

Eine wichtige Reinigungsmethode — namentlich für schwer lösliche Substanzen, die sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht hinreichend lösen, — besteht darin, daß man die Substanz mit Hilfe eines chemischen Lösungsmittels (vgl. unten) in eine lösliche Verbindung überführt, z. B. Säuren und Basen in Salze, Phenole in Phenolate, Farbstoffe in Leukoverbindungen, Aldehyde oder Ketone (z. B. Aceton) in ihre Bisulfitverbindungen usw. und nach eventuellem Filtrieren, Entfärben, Klären, Umkristallisieren die Verbindung wieder in ihre Komponenten zerlegt.

So werden z. B. organische Säuren häufig mit Bleiacetat in ihre Bleisalze übergeführt, diese eventuell umkristallisiert, dann in Wasser suspendiert und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff wieder zerlegt; *Emil Fischer* ¹⁾ empfahl für diesen Zweck, das zweifach basische Bleiacetat anzuwenden.

b) Lösungsmittel.

Als Umkristallisierungsmittel benutzt man für organische Substanzen hauptsächlich die folgenden, nach steigenden Siedepunkten geordneten Stoffe:

	Siedepunkt	Erstarrungs- punkt		Siedepunkt	Erstarrungs- punkt
Äther	35°	— 117°	Wasser	100°	± 0°
Aceton	56°		Eisessig	119°	+ 17°
Alkohol	78°	— 130°	Ligroin	ca. 120—135°	
Benzol	80°	+ 6°			

sowie Mischungen dieser Stoffe, wie z. B.:

- Alkohol + Wasser,
- Alkohol (+ Wasser) + Äther,
- Eisessig + Wasser,
- Aceton + Wasser,
- Äther + Ligroin,
- Benzol + Ligroin,
- Benzol + Alkohol.

Ebenfalls eine ziemlich häufige Anwendung als Lösungsmittel finden:

	Siedepunkt	Erstarrungs- punkt		Siedepunkt	Erstarrungs- punkt
Petroläther	ca. 30—70°	unter — 190°	Toluol	111°	— 97°
Schwefelkohlenstoff	46°	— 116°	(i-) Amylalkohol .	129°	
Chloroform	61°	— 70°	m-Xylol	140°	— 54°
Methylalkohol . . .	66—67°	— 95°	Anilin	182°	— 8°
Essigester	77°	— 84°	Nitrobenzol.	209°	+ 3°

¹⁾ *Emil Fischer* und *O. Piloty*, Über eine neue Pentonsäure und die zweite inaktive Trioxyglutarsäure. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 24. S. 4220 (1891).

Seltener gebraucht, aber in speziellen Fällen von größtem Wert¹⁾ sind die anorganischen Reagenzien: Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Schwefeldioxyd, Ammoniak²⁾ u. a. -- zum Teil in konzentrierter wässriger Lösung, zum Teil in verflüssigter Form — und die folgenden organischen Solventien:

	Siedepunkt	Schmelz- bzw. Erstarrungs- punkt		Siedepunkt	Schmelz- bzw. Erstarrungs- punkt
Tetrachlorkohlen- stoff	78°		Äthylbenzoat	213·4°	
Methyläthylketon .	81°		Naphtalin	218°	+ 80°
Allylalkohol . . .	97°		Chinolin	240°	
Ameisensäure . . .	99°	+ 8·6°	Chinaldin	246°	
Pyridin	116·7°		Glyzerin	290°	+ 17°
Terpentinöl	158°		Methyldiphenylamin	292°	
Phenol	180°	+ 42·5°	Azobenzol	293°	+ 68°
			Paraffin	ca. 350°	ca. 40—76°

Neuerdings wurden folgende neue Lösungsmittel, die sämtlich unentzündlich sind und sich gegen Säuren und Alkalien ziemlich indifferent verhalten, vorgeschlagen³⁾:

	Siedepunkt
Dichloräthan (sym.) C ₂ H ₂ Cl ₂	55°
Trichloräthylen C ₂ H Cl ₃	88°
Perchloräthylen C ₂ Cl ₄	121°
Tetrachloräthan (sym.) C ₂ H ₂ Cl ₄	147°
Pentachloräthan C ₂ H Cl ₅	159°

Neben diesen im allgemeinen indifferenten Lösungsmitteln, die chemisch nicht auf die Substanz einwirken, sondern eine physikalische Lösung herbeiführen, gibt es chemische Lösungsmittel, die sich mit der betreffenden Substanz zu einer löslichen Verbindung vereinigen.

Die chemischen Lösungsmittel lassen gleichzeitig einen Schluß auf die Natur des sich lösenden Stoffes zu, und zwar ist verdünnte Soda-lösung oder verdünntes Ammoniak das Reagens auf organische Säuren, ver-

¹⁾ Näheres hierüber und ausführliche Literaturangaben finden sich in den „Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien“ von *Lassar-Cohn*. Allg. Teil. IV. Aufl. S. 149 ff.

²⁾ Vgl. z. B. *J. Bronn*, Verflüssigtes Ammoniak als Lösungsmittel. Jul. Springer. Berlin 1905.

³⁾ Vgl.: Neue Lösungs- und Extraktionsmittel. Konsortium für elektrochemische Industrie, Nürnberg. Chem.-Ztg. Bd. 31. S. 1095 (1907). — Acetylentetrachlorid und seine Derivate als Lösungs- und Extraktionsmittel. Chem. Fabrik Griesheim-Elektron-Frankfurt a. M. Chem.-Ztg. Bd. 32. S. 256 (1908).

dünnte Schwefelsäure das auf organische Basen und kalte verdünnte Natronlauge das auf Phenole.

Bisweilen wirken auch die sonst indifferenten Lösungsmittel chemisch auf die gelöste Substanz ein (z. B. Hydrolyse durch Wasser, Veresterung durch Alkohol, Kondensation durch Aceton, Oxydation durch unreinen Äther, Reduktion durch Alkohol usw.) und erschweren dadurch unter Umständen die Umkristallisation in hohem Maße; gegen die Regel, bei der Reinigung einer Substanz diese mit so wenig anderen Körpern, wie möglich, in Berührung zu bringen, verstößt eben die Methode der Umkristallisation in denkbar höchstem Grade, und dieser prinzipielle Fehler läßt sie als Reinigungsverfahren gegenüber der Destillation und Sublimation an Wert sehr zurückstehen.

Andrerseits üben saure und alkalische Lösungsmittel nicht immer eine chemische Wirkung auf den gelösten Körper aus; so fungieren Eisessig, und sogar konzentrierte Schwefelsäure häufig als indifferente Lösungsmittel.

Über katalytische Beeinflussung der Geschwindigkeit und der Art des Reaktionsverlaufs durch das Lösungsmittel, speziell bei optisch aktiven Substanzen in optisch aktiven Lösungsmitteln, hat neuerdings *G. Bredig*¹⁾ interessante Untersuchungen angestellt.

Von der Wahl des Lösungsmittels und dessen Beschaffenheit hängt im einzelnen Fall auch bei der Umkristallisation viel ab: manche Substanzen scheiden sich aus bestimmten Lösungsmitteln kristallinisch ab, aus anderen dagegen amorph und gallertig. Die wichtigsten Eigenschaften der gebräuchlichsten Lösungsmittel mögen daher hier kurz zusammengestellt sein.

Äther.

Wie schon oben erwähnt (siehe S. 176), ist der gewöhnliche (feuchte) Äther, namentlich nach längerem Stehen im Licht, stets sehr unrein. Um ihn zu reinigen, genügt es häufig, ihn mit Natronlauge zu schütteln, bis er seine saure Reaktion verloren hat, und ihn dann nach dem Abheben von der Lauge noch einmal mit Wasser zu schütteln. Um ihn von Wasser, Alkohol, Superoxyden usw. zu befreien, setzt man Natrium in Form von Draht oder feineren Schnitzeln hinzu oder nach *Lassar-Cohn*²⁾ die flüssige Legierung von 2 Teilen Kalium und 1 Teil Natrium. Vorher kann man die Hauptmenge Wasser durch Schütteln mit 50%iger Schwefelsäure fortnehmen. Man verfährt dann folgendermaßen: 300 cm³ Äther werden mit einem abgekühlten Gemisch von 25 cm³ konzentrierter Schwefelsäure und 25 cm³ Wasser im Scheidetrichter energisch durchgeschüttelt; um nun den abgehobenen und in ein frisches Gefäß gegossenen Äther vollkommen

¹⁾ *G. Bredig* und *R. W. Balcom*, Kinetik der Kohlendioxydabspaltung aus Camphorkarbonsäure. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 41. S. 740 (1908), und *G. Bredig* und *K. Fajans*, Zur Stereochemie der Katalyse. Ebenda. Jg. 41. S. 752 (1908).

²⁾ Zur Kenntnis des Äthers. *Liebigs Ann. d. Chem. u. Pharm.* Bd. 284. S. 229 (1895).

von Säure, Alkohol und Wasser zu befreien, genügt 1 g Natriumdraht. (Vgl. auch den Abschnitt über Entwässern von Flüssigkeiten, S. 205.)

Einen Wassergehalt im Äther erkennt man an der Trübung, die er beim Vermischen mit dem gleichen Volumen Schwefelkohlenstoff erfährt, einen Alkoholgehalt an der Färbung, die er beim Schütteln mit Anilinviolett annimmt.

*G. Hüfner*¹⁾ benutzte die Eigenschaft des Äthers, sich mit konzentrierter Salzsäure zu mischen, mit großem Vorteil zur raschen Gewinnung schön kristallisierter Glykocholsäure aus Rindsgalle. Ferner sind Äther-Alkohol-Mischungen häufig von großem Nutzen; z. B. kann man durch Hinzufügen von Äther zur alkoholischen Lösung von tauro- und glykocholsaurem Natrium diese Salze in kristallisierter Form abscheiden.²⁾ Ebenso läßt sich Fluoresceïn aus seiner ätherischen Lösung nach dem Zusatz von Alkohol kristallisiert erhalten.³⁾

Die erwähnte Eigenschaft des Äthers, Salzsäure aufzunehmen, ist bei der Ausschüttlung salzsaurer Lösungen zu beachten.

Wegen seines niedrigen Siedepunktes ist der Äther besonders geeignet, labilen und Hitze empfindlichen Verbindungen als Umkristallisationsmittel zu dienen.

Aceton.

Vor Äther hat Aceton den großen Vorzug, in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar zu sein, so daß sich seine lösende Kraft in den weitesten Grenzen modifizieren läßt. Häufig verfährt man so, daß man die betreffende Substanz in kochendem Aceton löst, eventuell filtriert und dann so lange heißes Wasser hinzusetzt, bis eine Trübung eintritt. Beim Erkalten und eventuell beim Eindunsten der Lösung wird dann eine reichliche Ausscheidung der (in Wasser schwer löslichen) Substanz erfolgen.

Aus wässriger Lösung wird Aceton durch leicht lösliche Salze abgeschieden; mit Alkohol und Äther ist es in allen Verhältnissen mischbar.

Zur Reinigung des Acetons destilliert man es über Kaliumpermanganat und trocknet es dann mit Kaliumkarbonat.⁴⁾

Zu beachten ist, daß sich Aceton als Ketoverbindung leicht kondensiert, z. B. mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin usw. Ferner erleidet es eine innere Kondensation durch Kali, Kalk, Salzsäure und Schwefelsäure.

Äthylalkohol.

Auf analoge Art wie beim Aceton beschrieben, lassen sich oft alkoholische Lösungen fester Körper durch Wasserzusatz bis zur beginnenden

¹⁾ Schnelle Darstellung von Glykocholsäure. Journ. f. prakt. Chem. Bd. 10. S. 267 (1874); ferner: Zur Chemie der Galle. Ebenda. Bd. 19. S. 302 (1879).

²⁾ Vgl. *G. Hüfner*, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 19. S. 306 (1879).

³⁾ Vgl. z. B. *Emil Fischer*, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate. 1905. S. 73.

⁴⁾ Vgl. *Franz Sachs*, Über die Darstellung von Anilen der Säurecyanide. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 34. S. 501 (1901).

Ausscheidung der Substanz zur reichlichen Kristallisation bringen, bisweilen ist dasselbe auch durch Zusatz von Äther zu erreichen.¹⁾

Löst sich eine Substanz leicht in Wasser, schwer in Alkohol, so setzt man zur wässerigen Lösung so viel Alkohol, daß eben eine Trübung entsteht, die abfiltriert oder durch einige Tropfen Wasser zum Verschwinden gebracht wird. Die klare Lösung stellt man nun in einen Exsikkator, der mit gebranntem Kalk beschickt ist. Da dieses Material nur Wasser und keinen Alkohol anzieht, reichert sich dieser letztere in der Lösung an, und in dem Maße, wie dies geschieht, muß sich der gelöste Körper ausscheiden. Wegen der Langsamkeit des Prozesses findet die Ausscheidung der Substanz fast stets in kristallinischer Form statt.²⁾

Ammoniakhaltiger Alkohol ist nach *F. Hofmeister*³⁾ das beste Mittel zum Umkristallisieren vieler Aminosäuren.

Bei starken organischen Säuren besteht, wie schon oben erwähnt, die Gefahr, daß der Alkohol veresternd auf sie einwirkt.

In alkalischen Lösungen wirkt Alkohol leicht reduzierend, indem er in Aldehyd übergeht; die Bräunung alkoholischer Kalilauge beim Stehen beruht auf der Verharzung gebildeten Aldehyds. Über die Entfernung desselben hat *L. W. Winkler*⁴⁾ eine Methode angegeben; über die Herstellung absoluten Alkohols siehe S. 204.

Benzol.

Zum Umkristallisieren mit Benzol verwende man ein thiophenfreies Produkt („Benzol cryst.“), wie man überhaupt gut tut, für Umkristallisationen — und ebenso für Extraktionen — stets die reinsten Lösungsmittel zu verwenden, die im Handel zu haben sind, trotz des höheren Preises. Denn die Reinheit der Solventien ist oft entscheidend für den guten Erfolg einer Umkristallisation: während man mit unreinem Lösungsmittel Schmierer erhält, kann man mit demselben, aber gereinigtem Lösungsmittel Kristalle gewinnen. Selbst das Benzol cryst. enthält übrigens meistens Toluol (ca. 5%).⁵⁾

Häufig ist das Steinkohlenteerbenzol auch durch Schwefelkohlenstoff verunreinigt; man befreit es davon durch Kochen mit alkoholischem Kali, — wobei das nicht flüchtige xanthogensaure Kali entsteht, — darauf folgendes Waschen mit Wasser und Abdestillieren.

¹⁾ Siehe oben (unter Äther).

²⁾ *A. Rümpler*, Vorläufige Mitteilungen über eine Methode zur Erzielung von Kristallen aus schwer kristallisierenden Stoffen. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 33. S. 3474 (1900).

³⁾ Beiträge zur Kenntnis der Amidosäuren. *Liebigs Ann. d. Chem. u. Pharm.* Bd. 189. S. 16 (1877).

⁴⁾ Die Darstellung reinen Äthylalkohols. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 33. S. 3612 (1906).

⁵⁾ Vgl. *P. N. Raikow* und *Frl. E. Urkevitch*, Erkennung und Bestimmung von Nitrotoluol in Nitrobenzol und Toluol in Benzol. Chem.-Ztg. Bd. 30. S. 295 (1906).

Löst sich ein Körper schwer in Benzol, dagegen leichter in alkoholhaltigem, so kann man folgende Art des Umkristallisierens benutzen. Man schüttelt die klare, benzol-alkoholische Lösung im Scheidetrichter mit Wasser. In dem Maße, wie das Wasser den Alkohol herauswäscht, wird die Lösung an der Substanz langsam übersättigt, so daß eine allmähliche Ausscheidung der Substanz — häufig in kristallinischer Form — erfolgt.

Eine feste Verbindung, die sich in Benzol schwer löst, ist gewöhnlich leichter in Toluol und noch leichter in Xylol löslich. Es scheint eine allgemeine Regel zu sein, daß eine bestimmte Substanz um so leichter von homologen Stoffen gelöst wird, je höher deren Siedepunkt ist.

Wasser.

Auch Wasser ist nicht immer ein indifferentes Lösungsmittel, sondern wirkt oft spaltend (Hydrolyse, Verseifung), besonders in der Wärme.

Kristallisiert man Substanzen, die gegen den Sauerstoff der Luft empfindlich sind, wie es bei vielen Aminen der Fall ist, aus Wasser um, so leitet man einen Kohlendioxyd- oder Wasserstoffstrom durch die Lösung oder setzt etwas Schwefelwasserstoff oder Schwefeldioxyd hinzu.

Oft ist es von großem Nutzen, das Wasser beim Umkristallisieren mit Salzsäure¹⁾, Salpetersäure oder Schwefelsäure anzusäuern oder schwach alkalisch zu machen. So werden manche Ester aus sehr stark verdünnter Sodalösung umkristallisiert.

Auch konzentrierte anorganische Säuren eignen sich häufig als Mittel zum Umkristallisieren.²⁾

Eisessig.

Als starke Säure hat Eisessig ein beschränkteres Anwendungsgebiet, leistet aber oft gute Dienste; häufig kann man von seiner Mischbarkeit mit Wasser Gebrauch machen.

Hat man eine Substanz aus Eisessig oder verdünnter Essigsäure umkristallisiert, so befreit man die Kristalle nach dem Absaugen von den anhaftenden Resten des Lösungsmittels, indem man sie in einen Exsikkator neben Kalihydrat oder Natronkalk stellt. Substanzen, die Wärme und warme Essigsäure vertragen, können natürlich auch im Trockenschrank bis zur Verflüchtigung der Essigsäure erhitzt werden.

Ligroin.

Das Ligroin des Handels ist kein einheitlicher Körper: es besteht hauptsächlich aus Heptan (Siedepunkt 97°) und Oktan (Siedepunkt

¹⁾ Vgl. z. B. *Emil Fischer*, Über Betainurochlorat. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 35. S. 1593 (1902).

²⁾ Vgl. z. B. *J. Herzig* und *F. Wenzel*, Über Karbonsäureester der Phloroglucine. Monatshefte für Chem. Bd. 22. S. 230 (1901).

Formiat zersetzen, so daß man starke Basen nicht mit Chloroform zusammenbringen darf.¹⁾

Andere chlorhaltige Lösungsmittel.

Wie Chloroform leisten häufig auch Tetrachlorkohlenstoff und die gechlorten Äthane und Äthylene als Lösungsmittel gute Dienste und haben dabei den Vorzug, billiger und ebenfalls nicht feuergefährlich zu sein.

Dichloräthylen kommt besonders als Ersatz für Äther in Betracht; Trichloräthylen eignet sich hervorragend zu Extraktionszwecken, sein Siedepunkt ist ungefähr gleich dem des Benzols; Tetrachloräthan zeichnet sich dadurch aus, daß es von allen bekannten Solventien das größte Lösungsvermögen für Schwefel besitzt, ferner löst es etwa das 30fache seines Volumens an Chlor und eignet sich daher vortrefflich als indifferentes Lösungsmittel bei Chlorierungen.

Zu beachten sind bei diesen Solventien die physiologischen Eigenschaften; die narkotische Wirkung des Trichloräthylens z. B. übertrifft die des Tetrachlorkohlenstoffs um das Mehrfache, und das Perchloräthylen übt sogar eine doppelt so starke Wirkung aus wie Trichloräthylen.

Methylalkohol.

Als Lösungsmittel steht Methylalkohol in seinen Eigenschaften ungefähr in der Mitte zwischen Wasser und dem gewöhnlichen Alkohol.²⁾

Hat man Substanzen umzukristallisieren, die mit Ketonen reagieren, so muß der Methylalkohol acetonfrei sein. Man prüft auf Aceton, indem man die Flüssigkeit stark mit Wasser verdünnt und einige Tropfen einer frisch bereiteten Lösung von Nitroprussidnatrium zufügt: bei Anwesenheit von Aceton tritt Rotfärbung ein, die sich auf Zusatz von Eisessig noch verstärkt. Getrocknet wird Methylalkohol durch Stehenlassen über Kalk und nachfolgende Destillation.

Toluol.

Nach *W. Städel*³⁾ gibt Toluol selbst in der reinsten käuflichen Form häufig zu Schmierbildung Veranlassung. Man verhütet dies, indem man das Toluol einige Male mit konzentrierter Salzsäure, dann mit konzentrierter Schwefelsäure schüttelt, hierauf mit Wasser wäscht, trocknet und destilliert.

Amylalkohol.

Amylalkohol ist ein vorzügliches Umkristallisationsmittel für Substanzen, die sonst kaum kristallinisch zu erhalten sind. Beim Arbeiten mit heißem Amylalkohol ist Vorsicht geboten, weil seine Dämpfe giftig wirken.

¹⁾ Vgl. *H. M. Gordin* und *C. G. Merrell*, Das Gazesche reine Berberin. *Archiv d. Pharm.* Bd. 239. S. 636 (1901).

²⁾ Vgl. *C. A. Lobry de Bruyn*, Methyl- und Äthylalkohol als Lösungsmittel. *Zeitschr. f. physikal. Chemie.* Bd. 10. S. 782 (1892); vgl. auch *Ber. d. Deutschen chem. Ges.* Jg. 26. S. 268 (1893).

³⁾ Konstitution der isomeren symmetrischen Biderivate des Diphenylmethans und Benzophenons. *Liebigs Ann. d. Chemie u. Pharm.* Bd. 283. S. 165 (1894).

Das im Handel befindliche Produkt enthält oft Beimengungen, die zu Harzbildung Anlaß geben, so namentlich Pyridin und Furfurol¹⁾

Nitrobenzol.

Dieses hochsiedende Lösungsmittel löst häufig Substanzen, die sonst unlöslich sind.

Fast alle erwähnten Lösungsmittel können mit der umzukristallisierenden Substanz Kristallverbindungen eingehen, worauf also — besonders bei Analysesubstanzen — sehr zu achten ist; man erkennt solche „Molekularverbindungen“ meistens daran, daß die lufttrockene Substanz beim Liegen und namentlich beim Erhitzen ständig bis zu einem Maximalwert, aus dem sich die Anzahl Moleküle des mitkristallisierten Lösungsmittels berechnen läßt, an Gewicht verliert.

Auch einige bei gewöhnlicher Temperatur feste Substanzen, wie Naphtalin, Paraffin usw., bilden oft ausgezeichnete Lösungsmittel; so wird z. B. Silicium aus Zink umkristallisiert.

c) Entfärben und Klären von Flüssigkeiten.

Ehe man beim Umkristallisieren die heiß gesättigte Lösung zur Kristallisation abkühlt, muß man sie häufig erst entfärben und klären.

Als Entfärbungsmittel dient im Laboratorium meistens Tierkohle, am besten reine Blutkohle. Hierüber haben vor einigen Jahren *L. Rosenthaler* und *F. Türk*²⁾ eingehende Untersuchungen veröffentlicht, die von größtem praktischen Interesse sind. Die Hauptergebnisse dieser Untersuchungen sind die folgenden.

1. Die Kohle muß vor ihrer Verwendung sorgfältig gereinigt werden und zwar entweder durch wiederholtes Auskochen mit dem zu benutzenden Lösungsmittel oder durch Ausglühen und darauffolgendes Auswaschen mit Säuren und Wasser.

2. Man wende möglichst wenig Kohle an.

3. Zur Erzielung einer Entfärbung ist es nicht immer notwendig, die zu entfärbende Flüssigkeit mit Kohle zu erwärmen; es genügt mehrere Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen.

4. Die Entfärbung ist am besten nicht in wässriger Lösung vorzunehmen, weil in dieser die Verluste am größten sind. Die Lösung sei möglichst konzentriert.

5. Leicht oxydable Stoffe sollen nicht mit Tierkohle entfärbt werden, weil sie dadurch gleichzeitig teilweise oxydiert werden. (Am stärksten oxydiert Blutkohle, die z. B. Jodkalium oxydiert.)

¹⁾ Vgl. *L. v. Udránszky*, Über die Beziehung einiger, in dem Harn bereits vorgebildeten, oder daraus durch einfache Prozeduren darstellbaren Farbstoffe zu den Huminsubstanzen. *Zeitschr. f. physiol. Chemie*. Bd. 11. S. 546 (1887), und: Über Furfurolreaktionen. *Ebenda*. Bd. 13. S. 248 (1889).

²⁾ Über die adsorbierenden Eigenschaften verschiedener Kohlensorten. *Arch. d. Pharm.* Bd. 244. S. 517 (1906).

Durch die Methode des Aussalzens lassen sich auch Trennungen ausführen, die namentlich in der Chemie der Eiweißstoffe von großer Wichtigkeit sind.

Das Verfahren der Trennung von Eiweißkörpern durch die Methode des Aussalzens ist namentlich von *Fr. Hofmeister*¹⁾ und seinen Schülern fruchtbringend ausgebaut und mit großem Erfolge benutzt worden. Zur fraktionierten Fällung von Eiweißkörpern diente meistens Ammoniumsulfatlösung.²⁾

Die Salzfällungsmethode übertrug dann *J. Pohl*³⁾ auf kolloidale Pflanzenstoffe.

V. Trennen auf Grund verschiedener chemischer Affinität.

Einige Trennungsmethoden beruhen darauf, daß die zu trennenden Stoffe zu einem mit dem Substanzgemisch in Berührung gebrachten Reagenz verschiedene chemische Affinität besitzen; diese Methoden werden hauptsächlich beim Waschen von Gasen, bei der Analyse von Gasgemischen und beim Entwässern von Flüssigkeiten angewendet.

Fast alle gasanalytischen Methoden beruhen darauf, daß einzelne Bestandteile eines Gasgemisches mit einem bestimmten Reagenz nichtflüchtige chemische Verbindungen eingehen, ebenso dienen zum Trocknen von Flüssigkeiten Substanzen, die sich mit Wasser chemisch verbinden.

Die allgemeinen Methoden und Apparate, die für diese chemischen Trennungs- und Reinigungsmethoden in Frage kommen, werden im folgenden beschrieben. Die Gasanalyse selbst findet eine gesonderte Bearbeitung im speziellen Teil dieses Buches.

1. Waschen und Trocknen von Gasen.

a) Absorptionsgefäße.

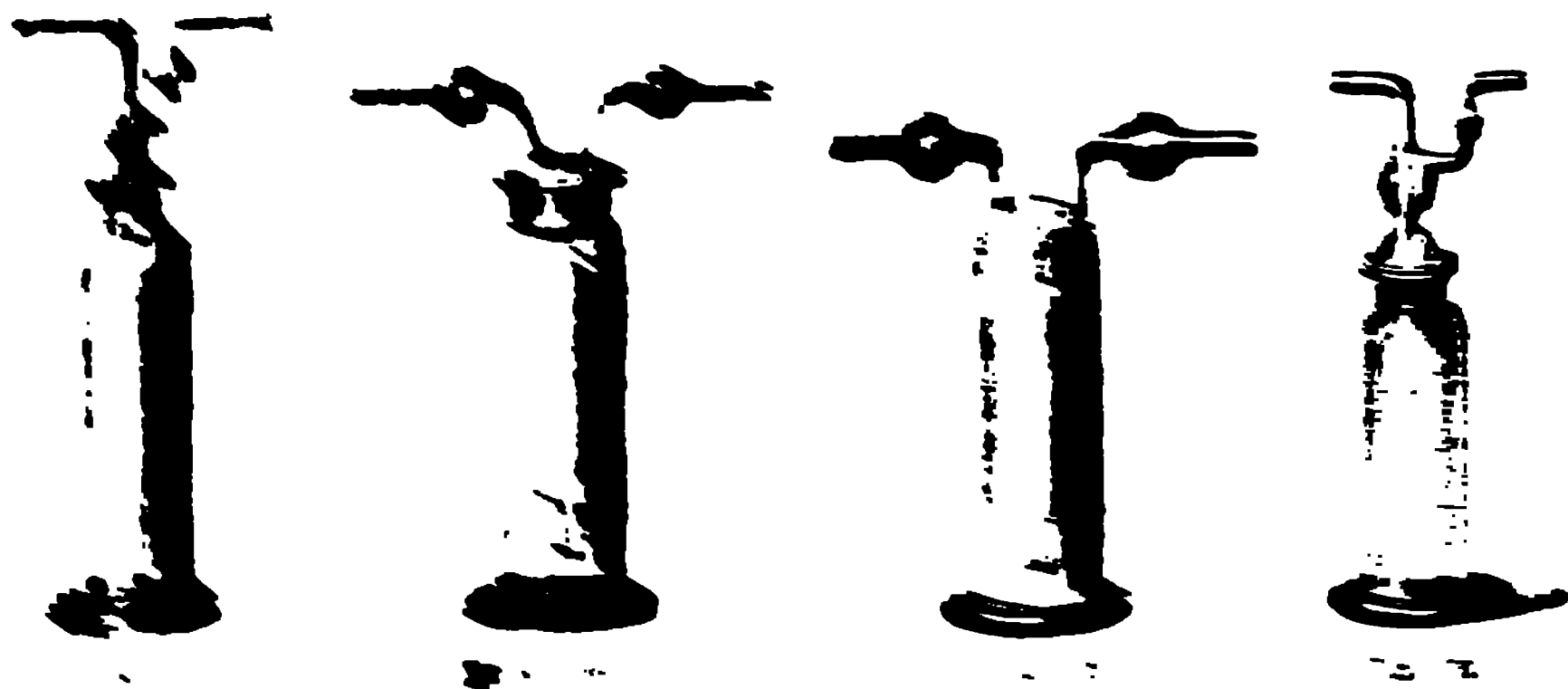
Um aus einem Gasgemisch einen seiner gas- oder dampfförmigen Bestandteile, z. B. Wasserdampf, zu absorbieren, bedient man sich der Gaswaschvorrichtungen; diese werden entweder in Form von Aufsätzen oder von Flaschen angewendet, wenn die waschende Substanz, d. h. das Absorptionsmittel, eine Flüssigkeit ist, und in Form entweder von

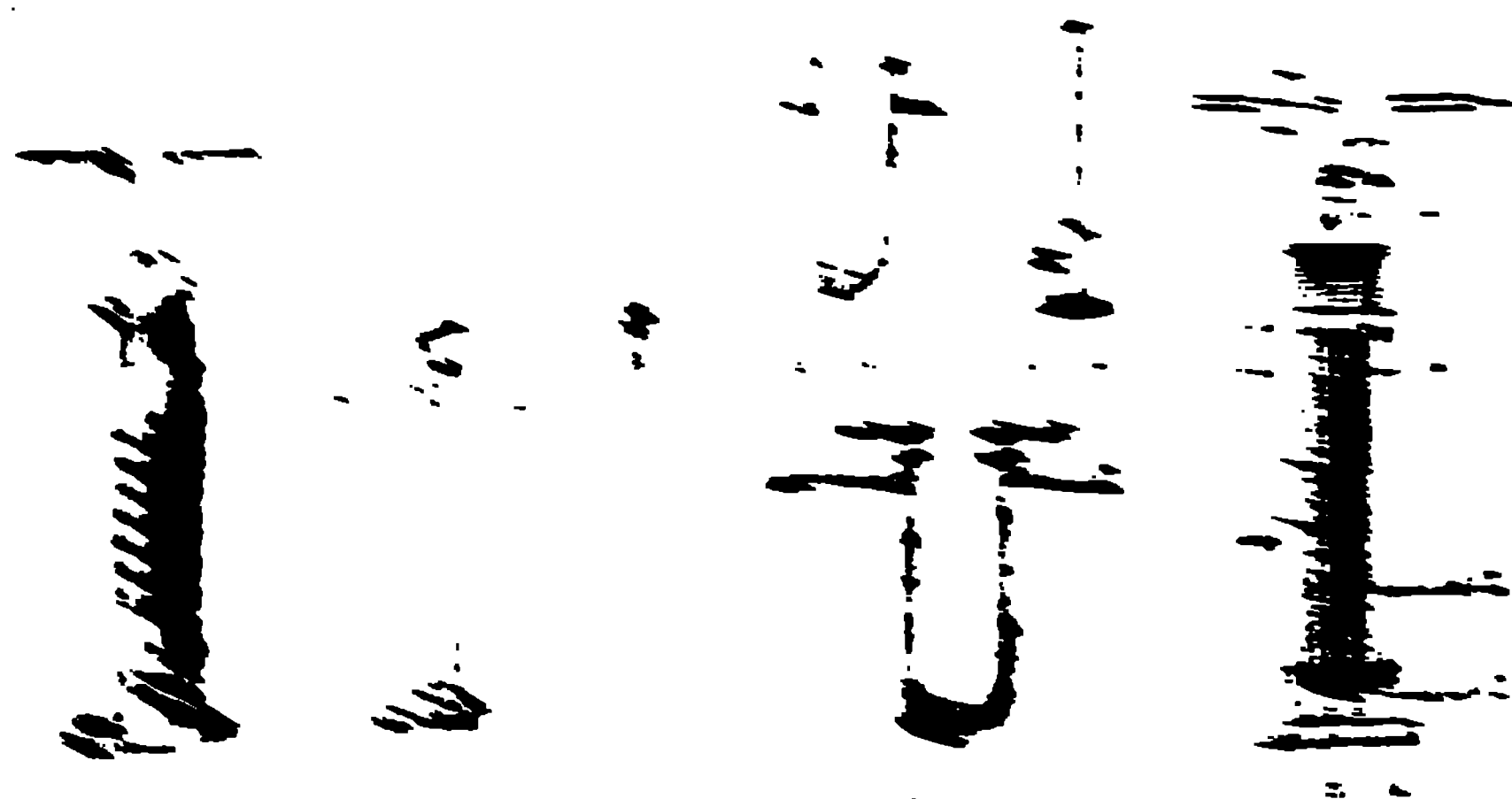
¹⁾ Über die Darstellung von kristallisiertem Eialbumin und die Kristallisierbarkeit kolloider Stoffe. Zeitschr. f. physiol. Chemie. Bd. 14. S. 165 (1890); vgl. ferner *Ernst P. Pick*, Untersuchungen über die Proteinstoffe. II. Ein neues Verfahren zur Trennung von Albumosen und Peptonen. Ebenda. Bd. 24. S. 248 (1898).

²⁾ Vgl. z. B. *W. Kühne* und *R. H. Chittenden*, Über die Peptone. Zeitschr. f. Biologie. Bd. 22. S. 423 (1886).

³⁾ Über die Fällbarkeit kolloider Kohlenhydrate durch Salze. Zeitschr. f. physiol. Chemie. Bd. 14. S. 151 (1890).

Bei der Durchführung der oben beschriebenen Interventionen, die sich auf die Vermeidung von Verletzungen durch das Schließen der Türen und das Verhindern des Zutritts zu den Waschräumen beziehen, ist zu beachten, dass die Waschräume in der Regel durch eine Tür mit einem Schließmechanismus versehen sind, der es ermöglicht, die Tür zu öffnen, ohne dass die Hand an der Tür zu liegen kommen muss. Dies ist eine wichtige Maßnahme, um das Risiko von Verletzungen zu minimieren.





...and the fact that the *Journal* is a journal of the American Psychological Association, the largest and most influential of the professional organizations in the field of psychology, is a source of great strength and authority.

100-44361-100

SECRET

1000 1000 1000 1000 1000

~~CONFIDENTIAL~~ ~~TOP SECRET~~

1. *Journal of the American Medical Association*, 1997; 277: 1033-1038.

Sind mehrere verschiedene Absorptionsmittel zur Reinigung eines Gases notwendig, so kann man die Schenkel eines und desselben U-Rohres mit verschiedenen festen Substanzen beschicken.

Häufig empfiehlt es sich, feste indifferente Materialien, z. B. Glasperlen, Glaswolle usw., mit dem flüssigen Absorptionsmittel zu benetzen oder poröse Stoffe, z. B. Bimsstein, Tonscherben usw., mit ihnen zu tränken und dann die Absorptionsgefäße anzuwenden, die sonst für feste Absorptionsmittel bestimmt sind.

Zum Zurückhalten von Schwefelwasserstoff dient Kupfersulfat- oder Bleiacetatlösung, zur Absorption von Stickoxyd Eisenvitriollösung usw. In der folgenden Tabelle sind die gebräuchlichsten Absorptionsmittel für die am häufigsten vorkommenden Gase zusammengestellt. Zu bemerken ist, daß einige feste Absorptionsmittel erst bei höherer Temperatur reagieren, z. B. muß man zur Absorption von Wasserstoff Kupferoxyd in einem Verbrennungsrohr auf dunkle Rotglut erhitzen.

Absorptionsmittel.	
Acetylen	Ammoniakalische Kupferchlorürlösung.
Ammoniak	Verdünnte Säuren; auch in Wasser sehr leicht löslich.
Arsenwasserstoff	Saure Kupferchlorürlösung; Kaliumpermanganatlösung.
Bromdampf	Roter Phosphor.
Chlor	Verdünnte Alkalilauge; erwärmtes Antimon.
Chlor-, Brom-, Jod- wasserstoff	Verdünnte Alkalilauge; auch in Wasser leicht löslich.
Kohlenoxyd	Salzsaure oder ammoniakalische Kupferchlorürlösung.
Kohlendioxyd	Alkalilauge; Natronkalk.
Kohlenwasserstoffe C _n H _{2n}	Rauchende Schwefelsäure.
Phosphorwasserstoff	Saure Kupferchlorürlösung.
Sauerstoff	Wässrige Lösung von pyrogallussaurem Alkali; Phosphorstengel unter Wasser; Kupferchlorürlösung; erhitztes metallisches Kupfer.
Schwefelkohlenstoff- dampf	Kautschuk.
Schwefelwasserstoff	Wässrige Lösung von Kupfersulfat oder Bleiacetat.
Schwefeldioxyd	Verdünnte Alkalilauge; auch in Wasser leicht löslich; trockenes Blei- oder Mangansuperoxyd.
Stickstoff	Magnesium, Lithium, Calcium bei Rotglut.
Stickoxyd	Angesäuerte wässrige Eisenvitriol- oder Kaliumpermanganatlösung; schwefelsaure Kaliumdichromatlösung.
Wasserstoff	Festes Kupferoxyd bei Rotglut.

Gelegentlich läßt sich ein leicht verdichtbares Gas (z. B. Kohlendioxyd, Äthylen, Schwefeldioxyd usw.) auch auf physikalischem Wege: durch Abkühlung und dadurch bewirkte Kondensation einem Gasgemisch entziehen.

2. Entwässern organischer Flüssigkeiten.

a) Allgemeines.

Flüssigkeiten, die bei 100° nur eine geringe Tension besitzen, lassen sich häufig auf physikalischem Wege durch bloßes Erhitzen trocknen.

So entwässert man z. B. Glyzerin, indem man es in offener Schale so lange erhitzt (im Abzug), bis ein eintauchendes Thermometer 170° zeigt.¹⁾ Diese Abtreibung von Wasser kann man nach *J. W. Brühl*²⁾ noch dadurch beschleunigen, daß man einen indifferenten Gasstrom durch die erwärmte Flüssigkeit leitet.

Umgekehrt kann man organische Flüssigkeiten, die unter 100° eine weit größere Tension als Wasser besitzen, oft durch Abdestillieren von dem größten Teile ihres Wassergehaltes befreien; man vergleiche die Methoden der fraktionierten Destillation (S. 122 ff.).

Die gewöhnlichste Art im Laboratorium, Flüssigkeiten zu trocknen, besteht aber darin, daß man sie mit festen Substanzen schüttelt, die das Wasser chemisch zu binden vermögen, ohne auf die zu trocknende Flüssigkeit chemisch einzuwirken.

b) Einige Trockenmittel.

Natriumsulfat.

Das wegen seiner chemischen Indifferenz am allgemeinsten anwendbare Trockenmittel ist wasserfreies Natriumsulfat, das z. B. *Emil Fischer*³⁾ zum Trocknen der ätherischen Lösungen empfindlicher Ester empfahl; basische Trockenmittel, wie Ätzkali, Calcium- und Baryumoxyd oder selbst Kaliumkarbonat, zersetzen z. B. die Ester aliphatischer Aminosäuren etwas.

Natriumsulfat kristallisiert bei gewöhnlicher Temperatur mit 10 Molekülen Kristallwasser (*Sal mirabile Glauberi*), schmilzt bei 34° und verliert beim weiteren Erhitzen allmählich alles Wasser; schon beim Liegen an der Luft verwittert es und zerfällt in ein weißes Pulver.

Magnesiumsulfat

wird seltener benutzt; es bindet 7 Moleküle Wasser, von denen 6 beim Erhitzen bis 150° entweichen; das siebente Molekül entfernt sich erst oberhalb 200°.

Calciumchlorid.

Chlorcalcium — in geschmolzener oder gekörnter Form — wird zwar häufig zum Trocknen von Flüssigkeiten, z. B. von Nitrobenzol, Phenylsenföl, Jodäthyl, Äthylenbromid oder deren ätherische Lösungen, gebraucht, ist aber nur mit Vorsicht zu verwenden.

Trocknet man z. B. das ätherische Extrakt einer schwefelsauren Lösung, das vielleicht etwas freie Schwefelsäure enthält, mit Chlorcalcium,

¹⁾ Vgl. *Emil Fischer*, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate 7. Aufl. 1905. S. 46.

²⁾ Untersuchungen über die Terpene und deren Abkömmlinge. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 24. S. 3391 (1891).

³⁾ Über die Hydrolyse des Caseins durch Salzsäure. Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 33. S. 155 (1901).

so wird die Schwefelsäure aus diesem etwas Salzsäure in Freiheit setzen, womit dann der Äther verunreinigt ist. Außerdem geht Chlorcalcium mit manchen Substanzen, z. B. vielen Alkoholen, ferner einigen Säuren¹⁾ und Estern²⁾ Verbindungen ein. Alle Flüssigkeiten, die unter 100° sieden, können über Chlorcalcium abdestilliert werden; bei Flüssigkeiten, die über 100° sieden, muß es vorher abfiltriert werden.

Calciumchlorid bindet 6 Moleküle Wasser; beim Erhitzen bis 200° verliert es davon 4 Moleküle, der Rest geht erst bei stärkerem Erhitzen fort.

Calciumoxyd.

Zum Entwässern des 96%igen Handelsalkohols dient vorzugsweise gebrannter Kalk. Man läßt den Alkohol mit viel Ätzkalk etwa 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen und destilliert ihn dann ab³⁾; man erhält so einen über 99.9%igen Alkohol. Da Kalk in fast absolutem Alkohol nahezu unlöslich ist — nach *Lawrence-Smith*⁴⁾ enthielten 50 cm³ vom Kalkbodensatz abgeheberten Alkohols nach dem Filtrieren weniger als 0.0005 g CaO gelöst —, dürfte es für viele Zwecke, z. B. zum Einlegen medizinischer Präparate, genügen, den durch Calciumoxyd entwässerten und filtrierten Alkohol direkt zu benutzen, ohne ihn erst zu destillieren.

Läßt man gewöhnlichen Alkohol langsam durch eine hohe Schicht gebrannten Kalkes filtrieren, so erhält man als Filtrat ohne weiteres einen fast absoluten Alkohol.⁵⁾

Kaliumkarbonat.

„Geglühte Pottasche“, die man am besten durch Glühen von reinem Kaliumbikarbonat darstellt, ist ebenfalls ein geschätztes Entwässerungsmittel, das sich z. B. zum Trocknen von Äthylbenzoat, Phenylhydrazin, Benzonitril gebrauchen läßt. Kaliumkarbonat kristallisiert aus der konzentrierten wässerigen Lösung mit 1½ Molekülen Kristallwasser, das es erst zum Teil bei 100° verliert; es zerfließt an der Luft. Wegen seiner alkalischen Reaktion kann es unter Umständen schädlich wirken (vgl. oben).

Kalihydrat

ist aus demselben Grunde erst recht nicht immer anwendbar; es kann aber z. B. zum Trocknen von Chinolin und ähnlichen Verbindungen dienen. An der Luft zerfließt es, indem es Wasser und Kohlensäure anzieht.

¹⁾ Vgl. *A. Lieben*, Über Verbindungen von Chlorcalcium mit fetten Säuren. Monatshefte d. Chem. Bd. 1. S. 919 (1880).

²⁾ Vgl. *L. Schreiner*, Über die Siedepunkte der Ester und Ätherester der Oxy-säuren. *Liebigs Ann. d. Chem. u. Pharm.* Bd. 197. S. 12 (1879).

³⁾ Vgl. *E. Erlenmeyer*, Darstellung von absolutem Alkohol. *Liebigs Ann. d. Chem. u. Pharm.* Bd. 160. S. 249 (1871); vgl. auch *E. R. Squibb*, *E. H. Squibb* und *C. F. Squibb*, Über das spezifische Gewicht des reinen Alkohols und seiner Mischungen mit Wasser. *Chemical News*. Bd. 51. S. 7 (1887) und *Zeitschr. f. analyt. Chem.* Bd. 26. S. 94 (1887).

⁴⁾ Absoluter Alkohol. *Arch. d. Pharm.* 1876. S. 355.

⁵⁾ Vgl. *L. Oelsner*, Praktisches Gefäß zur völligen Entwässerung nicht gänzlich absoluten Alkohols. *Deutsche med. Wochenschrift*. Bd. 34. S. 2034 (1908).

während des Erhaltens kräftig durchschütteln; man erhält das Natrium dann als feinkörnigen Grus. *S. Levy* und *A. Andreocci*¹⁾ schlugen vor, Natrium unter Paraffin auf 120—125° zu erhitzen, dann 10 Minuten tüchtig und recht schnell zu schütteln, darauf zu dekantieren und mit ca. 50° warmem Ligroin zu waschen; sie erhielten so Kügelchen von $\frac{1}{8}$ — $\frac{1}{10}$ mm Durchmesser.

*A. Lottermoser*²⁾ schmolz das Natrium unter Xylol, schüttelte nach dem Erhitzen 5—6mal kräftig durch und erhielt so nach dem Abgießen des Xylols ebenfalls winzige Kügelchen von Natrium; soll dieses zum Entwässern von Äther dienen, so kann man die Reste des Xylols zunächst mit Ätherauswaschen. Solches fein verteiltes Natrium leistet auch sonst bei chemischen Prozessen, z. B. bei Reduktionen, Acetessigestersynthesen usw., die wertvollsten Dienste.

Kalium-Natrium.

Wirksamer als Natrium allein ist nach *Lassar-Cohn*³⁾ zum Entwässern von Äther usw. eine flüssige Kalium-Natriumlegierung (vgl. S. 189).

Siebentes Kapitel.

Prüfen auf Reinheit.

I. Allgemeines.

Außer durch das Prüfen auf spezielle Verunreinigungen — gewöhnlich mittelst chemischer Reaktionen — wird die Reinheit chemischer Verbindungen am einfachsten durch die Schmelzpunkts- und die Siedepunktsbestimmung kontrolliert.

Man kann im allgemeinen eine Substanz als rein betrachten, wenn sich ihr Schmelz- oder ihr Siedepunkt nach mehrmaliger Vornahme einer Reinigungsmethode, z. B. nach mehrmaligem Umsublimieren oder Umkristallisieren, nicht mehr ändert, oder wenn die erste und die letzte Fraktion der fraktioniert umkristallisierten, fraktioniert sublimierten oder fraktioniert destillierten Substanz den gleichen Schmelz- bzw. Siedepunkt zeigen.

Bei einer schon bekannten Substanz ist natürlich die Übereinstimmung des gefundenen Schmelz- oder Siedepunktes mit dem in der Literatur angegebenen eine gewisse Gewähr für ihre Reinheit, aber sehr oft ist trotz solcher Übereinstimmung die Substanz unrein, ebenso wie man umgekehrt häufig genug Abweichungen der physikalischen Daten von den Literatur-

¹⁾ Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Succinylbernsteinsäureäther. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 21. S. 1464 (1888).

²⁾ Zur Kenntnis der Einwirkung von Natrium auf aromatische Nitrile. Journ. f. prakt. Chemie. [N. F.] Bd. 54. S. 116 (1896).

³⁾ Zur Kenntnis des Äthers. Liebigs Annal. d. Chemie u. Pharm. Bd. 284. S. 226 (1895).

Im folgenden werden Schmelzpunktsbestimmung und Siedepunktsbestimmung einzeln behandelt. Die Messung der übrigen physikalischen Konstanten und die organische Elementaranalyse sind an anderer Stelle beschrieben.

II. Schmelzpunktsbestimmung.

Bevor man bei einer unbekannten Substanz die eigentliche Schmelzpunktsbestimmung ausführt, empfiehlt es sich, ihr Verhalten beim Erhitzen auf dem Platinblech zu prüfen. Man erkennt dann von vornherein, ob die Substanz hoch oder niedrig schmilzt, ob sie sich — etwa ohne zu schmelzen — zersetzt, ob sie flüchtig ist, ob sie zur Verpuffung neigt usw. Explosive Stoffe haben schon wiederholt den Schmelzpunktsapparat zertrümmert, so daß Vorsicht am Platze ist. Sehr flüchtige Substanzen, die unterhalb ihres Schmelzpunktes siedend, muß man nach einem Vorschlage von *C. Graebe*¹⁾ im zugeschmolzenen Kapillarröhrchen, also unter Druck, erhitzen, um ihren Schmelzpunkt zu bestimmen. Verbindungen, die bei hoher Temperatur luftempfindlich sind, erhitzt man in luftleeren Kapillarröhrchen, indem man diese nach dem Einfüllen der Substanz mit einer gutziehenden Wasserstrahlpumpe auf zirka 12 mm evakuiert und dann zuschmilzt.²⁾

Die einfachste Art, den Schmelzpunkt einer Substanz festzustellen, besteht darin, daß man ein kleines Becherglas zu $\frac{2}{3}$ mit Wasser, Glyzerin, Schwefelsäure, Paraffin usw. füllt, in das Bad ein Thermometer hängt und an dieses ein etwa 1 mm weites, einseitig zugeschmolzenes Kapillarröhrchen, das die Substanz enthält, nach dem Benetzen mit der Badflüssigkeit anklebt; die Adhäsionskraft genügt vollkommen, um die Kapillare am Thermometerrohr festzuhalten; eine besondere Befestigung mittelst Platindrahtes oder gar eines leicht verkohlenden Kautschukringes ist überflüssig. Die Substanz muß vollkommen trocken und — am besten in einer kleinen Glas- oder Achatreischale — fein gepulvert sein und in dem Kapillarröhrchen eine ca. 1—2 mm hohe Schicht bilden. Das Bad wird auf einem Drahtnetz erhitzt und während des Heizens mit einem gläsernen Rührer *a* (siehe Fig. 385), der aus einem Glasstabe kreisförmig gebogen ist, umgerührt. Über den Einfluß der Korngröße auf den Schmelzpunkt siehe oben (S. 13).

Man erhitzt bei ungefähr bekanntem Schmelzpunkt der Substanz das Bad schnell bis etwa 10° unterhalb der Schmelztemperatur, mäßigt dann die Heizquelle, rührt gut durch und steigert nun die Temperatur sehr langsam, bis das Schmelzen der Substanz eintritt. Bei unbekanntem Schmelzpunkt wird man zuerst eine vorläufige Bestimmung bei ziemlich schnellem Anheizen vornehmen und erst dann die Bestimmung genau ausführen. Es empfiehlt sich, die Substanz während des Erhitzens mit einer Lupe zu

¹⁾ Über Chloranil. *Liebigs Annal. d. Chemie u. Pharm.* Bd. 263. S. 19 (1891).

²⁾ *J. Tafel*, Über Strychnin. *Lieb. Annal. d. Chemie u. Pharm.* Bd. 301. S. 305 (Fußnote) [1898].

betrachten; häufig läßt sich so eine Farbenänderung, beginnende Zersetzung usw. leichter konstatieren, zuweilen auch eine teilweise Sublimation beobachten.

Als eigentlicher Schmelzpunkt ist im allgemeinen der Beginn des Schmelzens zu betrachten. Bei manchen Substanzen liegt jedoch zwischen dem Beginn und der Beendigung des Schmelzens ein Intervall von mehreren Graden, das besonders bei unreinem Material sehr groß zu sein pflegt. In solchen Fällen ist der Beginn des Sinterns, des Schmelzens zu einer trüben Flüssigkeit und des Klarwerdens der letzteren gesondert anzugeben.

Substanzen, die sich in der Nähe des Schmelzpunktes zersetzen, pflegen ganz allmählich zu erweichen und um so höher oder niedriger zu schmelzen, je rascher oder langsamer sie erhitzt werden. Tyrosin schmilzt z. B. bei langsamem Erhitzen bereits bei 280° ¹⁾, bei raschem Erhitzen aber erst bei $314\text{--}318^{\circ}$.²⁾ Um wenigstens annähernd konstante Werte zu erhalten, erhitzt man im allgemeinen nach einem Vorschlage *Emil Fischers*³⁾ bei der Schmelzpunktsbestimmung derartiger Körper rasch: eventuell gibt man an, wieviel Grade das Thermometer in einer gewissen Zeit stieg. Gewöhnlich leitet man die Erhitzung des Bades so, daß die Temperatursteigerung um 1° nur 2—3 Sekunden dauert.

Ganz ähnlich der eben beschriebenen Methode, den Schmelzpunkt zu bestimmen, ist die, einen Rundkolben mit langem Halse (Fig. 386) anzuwenden und im übrigen wie oben zu verfahren; da jedoch in diesem Falle nicht gerührt wird, darf nur ganz allmählich erhitzt werden.

Als Badflüssigkeit dient gewöhnlich konzentrierte Schwefelsäure, die für alle Temperaturen bis etwa 260° oder 300° verwendbar ist. Um ihr Dunkelwerden zu verhindern, genügt es, ein Körnchen Salpeter hinzuzufügen. Liegt der Schmelzpunkt höher, so benutzt man als Badflüssigkeit bis ca. 350° oder 400° Paraffin und für noch höhere Temperaturen ein Gemenge von Kali- und Natronsalpeter, am besten ihre eutektische Mischung (siehe S. 78).

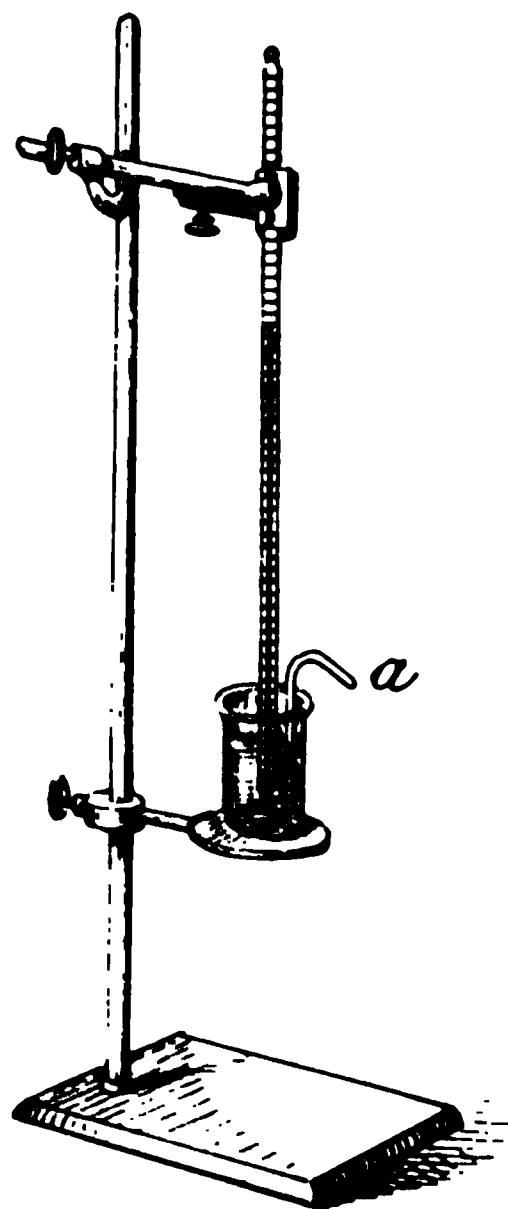


Fig. 385.

¹⁾ Vgl. *R. Kempf*, Praktische Studien über Vakuum-Sublimation. Journ. f. prakt. Chemie. N. F. Bd. 78. S. 242 (1908).

²⁾ Vgl. *Emil Fischer*, Spaltung einiger racemischer Aminosäuren in die optisch aktiven Komponenten. II. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 32. S. 3641 (1899).

³⁾ Verbindungen des Phenylhydrazins mit den Zuckerarten. II. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 20. S. 826 (1887); ferner: *Emil Fischer*, Schmelzpunkt des Phenylhydrazins und einiger Osazone. Ebenda. Jg. 41. S. 76 (1908).

*Heyward Scudder*¹⁾ empfahl als Badflüssigkeit ein 5 Minuten lang gekochtes Gemisch von 7 Teilen konzentrierter Schwefelsäure (spezifisches Gewicht 1.84) und 3 Teilen Kaliumsulfat, eine auch bei Zimmertemperatur durchscheinende Mischung, die bis 325° verwendbar ist. Für höhere Temperaturen, bis 360°, schlug *Scudder* ein Gemisch aus 6 Teilen Schwefelsäure und 4 Teilen Kaliumsulfat vor und für Temperaturen bis 600° geschmolzenes Chlorzink, das nach dem Gebrauch in noch flüssigem Zustande aus dem Kolben ausgegossen werden muß, um dessen Sprengung zu verhüten.

Als Thermometer dienen sogenannte Normalthermometer; da sich aber meistens der Quecksilberfaden nur zum kleineren Teile im Bade befindet, muß an dem abgelesenen Schmelzpunkt eine Korrektur angebracht werden.

Man kann den Korrekturbetrag, der bei hohen Temperaturen 20° und mehr ausmachen kann, entweder berechnen oder empirisch bestimmen.

Die Berechnung erfolgt nach der Formel:

$$x = t + 0.000154 \cdot a (t - t'),$$

worin x die gesuchte korrigierte Temperatur, t die abgelesene Temperatur, a die Anzahl der herausragenden Grade und t' die Mitteltemperatur des herausragenden Fadens bedeutet. Um t' zu bestimmen, bringt man ein Hilfsthermometer so an, daß sich seine Quecksilberkugel ungefähr in der Mitte des herausragenden Fadens des eigentlichen Thermometers befindet.

Genauer ist die empirische Korrektionsmethode, die darin besteht, daß man an dem Thermometer ein abgekürztes, nur einen kleinen Temperaturintervallanzeigendes Normalthermometer (vgl. das Kapitel über Temperaturmessung, S. 90)

befestigt (vgl. Fig. 387) und den Stand der beiden Thermometer beim gleichzeitigen Erhitzen im Schmelzpunktskolben von 5° zu 5° notiert. Da der Quecksilberfaden des kurzen Thermometers nur unbedeutend aus dem Bade herausragt, kann man seine Angaben als ungefähr richtig betrachten — besonders bei niedrigen Temperaturen.

Die auf diese Weise erhaltene Korrektionstabelle gilt natürlich nur für das bestimmte und bis zu einer gewissen Tiefe eintauchende Thermometer und für den bestimmten Schmelzpunktskolben, dessen Halslänge, Glasdicke, Dichtigkeit des Verschlusses nach außen usw. natürlich die Temperatur des herausragenden Fadens wesentlich beeinflussen. Einen ungefähren Anhalt über die Höhe der notwendigen Korrekturen möge folgende Tabelle bieten. Die Korrektur, die dem abgelesenen Thermometerstande hinzuzuzählen ist, beträgt:



Fig. 386.

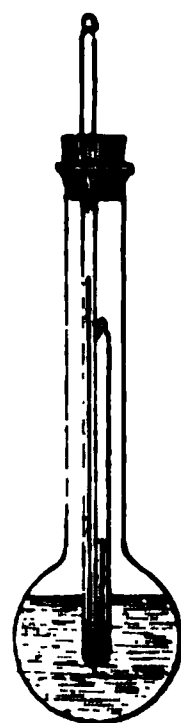


Fig. 387.

¹⁾ Bäder für Bestimmungen des Schmelzpunktes. Journ. Amer. Chem. Soc. Vol. 25. p. 161 (1903); vgl. Chem. Zentralbl. 1903. I. S. 785.

bei 50°	ca. 0°	bei 150°	ca. 3°
„ 75°	„ 0.5°	„ 200°	„ 5°
„ 100°	„ 1°	„ 250°	„ 6°
„ 125°	„ 2°	„ 300°	„ 8°

Die genaueste Korrektur wegen des herausragenden Fadens geschieht mit Hilfe eines sogenannten Faden-thermometers, worauf hier nicht näher eingegangen werden kann.¹⁾

Neben den beschriebenen zwei Methoden der Schmelzpunktsbestimmung sind unzählige andere im Gebrauch, und besonders der Schmelzpunktskolben hat die mannigfachste konstruktive Ausbildung erfahren. Einige der wichtigsten Vorschläge mögen im folgenden einer kritischen Würdigung unterzogen werden.

Der zuletzt erwähnte langhalsige Schmelzpunktskolben hat den Fehler, daß es nicht gelingt, die Badflüssigkeit in allen Teilen gleichmäßig zu erwärmen: es entstehen schnelle Strömungen von heißen Flüssigkeitsteilen nach oben, von kalten nach unten, und es bilden sich verschieden heiße Schichten aus. Befindet sich also die Substanz nicht genau in der Mitte der Quecksilberkugel, so fällt die Bestimmung ungenau aus.

Eine weit gleichmäßigere Temperaturverteilung wird erreicht, wenn das Bad, in welchem sich Thermometer und Substanz befinden, nicht direkt von der Flamme, sondern von einem zweiten, es umgebenden Heizbade erhitzt wird.

Am einfachsten und billigsten wird dieser Fall realisiert, wenn man nach einem Vorschlage von *C. Graebe*²⁾ ein gewöhnliches Reagenzglas, an dem man oben als Stützfläche einen Wulst herausgeblasen hat, in einen Rundkolben — am besten aus Jenaer Geräteglas — von 50 oder 100 *cm*³ Inhalt hineinhängt, diesen, wie sonst, mit konzentrierter Schwefelsäure füllt und in das ebenfalls mit konzentrierter Schwefelsäure, aber etwas höher gefüllte Reagenzrohr das Thermometer mit dem Schmelzpunktröhrchen einführt (Fig. 388).



Fig. 388.

Auf ähnlichem Prinzip beruhen die von *R. Anschütz* und *G. Schultz*³⁾, *C. F. Roth*⁴⁾ u. a. vorgeschlagenen, aber nicht so einfach konstruierten Schmelzpunktskolben, denn bei diesen ist das Reagenzrohr mit dem Kolben fest

¹⁾ Vgl. *Ch. Ed. Guillaume*, Praktische Lösung des Problems des herausragenden Fadens beim Thermometer, unter Anwendung eines Korrektionsrohres. *Zeitschr. f. Instrumentenkunde*. Bd. 12. S. 69 (1892) und: *A. Mahlke*, Über ein Hilfsinstrument zur Bestimmung der Korrektur für den herausragenden Faden beim Thermometer. *Ebenda*. Bd. 13. S. 58 (1893).

²⁾ Über Tetrachlorphtalsäure. *Liebigs Ann. d. Chemie u. Pharm.* Bd. 238. S. 320 (1887).

³⁾ Über einen einfachen Apparat zur bequemen Bestimmung hochliegender Schmelzpunkte. *Ber. d. Deutschen chem. Ges.* Jg. 10. S. 1800 (1877); vgl. auch *Zeitschr. f. analyt. Chemie*. Bd. 17. S. 470 (1878).

⁴⁾ Ein neuer Apparat zur Bestimmung von Schmelzpunkten. *Ber. d. Deutschen chem. Ges.* Jg. 19. S. 1971 (1886).

verschmolzen, so daß eine besondere Öffnung für das Entweichen der erwärmten Luft und zum Füllen des Apparates mit der Badflüssigkeit notwendig ist; andererseits haben diese Kolben den Vorzug vor den *Graebeschen*, daß die konzentrierte Schwefelsäure nicht so rasch Wasser anzieht und einen niedrigeren Siedepunkt annimmt. Das Reagenzglas im Schmelzpunktskolben nicht mit Schwefelsäure zu beschicken, sondern als Luftbad zu benutzen, empfiehlt sich nach *C. Graebe* u. a. nicht.

Bei dem Schmelzpunktskolben nach *H. Thoms* und dem nach *J. Houben*¹⁾ ist das Reagenzrohr nicht mit dem Kolben verschmolzen, sondern durch einen besonders konstruierten Schliff verbunden; durch eine einfache Drehung des Reagierzylinders wird entweder der ganze Apparat von der Außenluft abgeschlossen oder eine Öffnung freigegeben. Bei allen diesen zuletzt besprochenen Schmelzpunktsapparaten, die sich gegen die

Außenluft hermetisch abschließen lassen, ist sorgfältig darauf zu achten, daß beim Erhitzen die erwärmte Luft freien Austritt hat, da andernfalls der dünnwandige Kolben durch die Druckzunahme gesprengt wird.

Fr. Kutscher und *Otori*²⁾ machten den Vorschlag, sich zu Schmelzpunktsbestimmungen bei hoher Temperatur eines leeren Quarzkölbchens zu bedienen und in dieses ein Reagenzglas hineinzuhängen, welches Thermometer und Schmelzpunktsröhrchen aufnimmt: die Apparatur ist also der *Graebeschen* vollkommen analog, nur wird die Substanz nicht im doppelten Flüssigkeitsbade, sondern im doppelten Luftbade erhitzt.

*Gust. Olberg*³⁾ gab den beistehend abgebildeten Schmelzpunktskolben (Fig. 389) an, in welchem nach Art der Warmwasserheizung eine Zirkulation der Heizflüssigkeit stattfindet; in dem rechten, das Thermometer enthaltenden Rohr sinken von oben nach unten

immer wärmere Schichten nieder, wodurch die Temperaturerhöhung ohne Rührer etc. sehr gleichmäßig erfolgt. *J. Thiele*⁴⁾ hat neuerdings wieder einen ganz ähnlichen Schmelzpunktskolben vorgeschlagen.

Genauere Schmelzpunktsbestimmungen als auf die bisher beschriebenen Arten werden erhalten, wenn man das Thermometergefäß in die schmelzende und erstarrende Substanz direkt eintauchen läßt. Zur Ausführung dieser Methode sind allerdings ca. 20 g der Substanz notwendig.

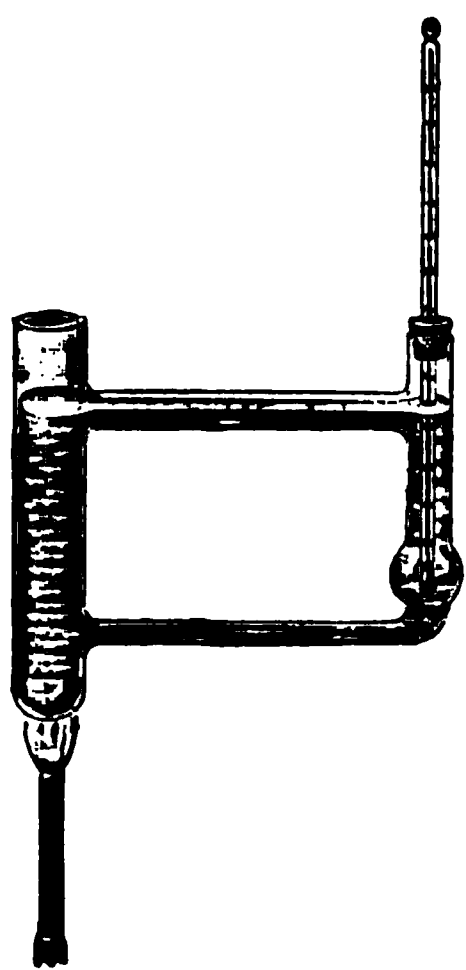


Fig. 389.

¹⁾ Zur Schmelzpunktsbestimmung. Chem.-Ztg. Bd. 24. S. 538 (1900).

²⁾ Ein Apparat für Schmelzpunktsbestimmung hochschmelzender Substanzen. Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 42. S. 193 (1904).

³⁾ Ein Erhitzungsapparat für Schmelzpunktsbestimmungen. Repert. d. analyt. Chem. Bd. 6. S. 94 (1886); vgl.: Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. 25. S. 541 (1886).

⁴⁾ Ein neuer Apparat zur Schmelzpunktsbestimmung. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 40. S. 996 (1907).

Über die Schmelzpunktsbestimmung von Fetten hat u. a. *H. W. Wiley*¹⁾ Mitteilungen gemacht.

III. Siedepunktsbestimmung.

Wie der Schmelzpunkt, so ist auch der Siedepunkt eine physikalische Konstante, deren Bestimmung nicht bloß über die Reinheit eines Stoffes Auskunft gibt, sondern auch zur Charakterisierung einer neuen Verbindung oder zur Identifizierung einer Substanz mit einer schon bekannten wesentliche Dienste leistet.

Die gewöhnlichste Art, den Siedepunkt einer Substanz zu bestimmen, besteht darin, daß man sie destilliert (vgl. sechstes Kapitel, S. 122 ff.); für genaue Siedepunktsbestimmungen muß sich der Quecksilberfaden ganz im Dampf der destillierenden Flüssigkeit befinden, wozu sich Fraktionierkolben mit langem Hals und abgekürzte Thermometer (siehe S. 90) empfehlen; andernfalls muß in derselben Weise, wie es bei der Schmelzpunktsbestimmung dargelegt worden ist, eine Korrektur angebracht werden.

Außerdem variiert der Siedepunkt mit dem Barometerstande; nach *H. Landolt*²⁾ erniedrigt er sich in der Nähe des normalen Barometerstandes für je 1 mm Minderdruck um ca. 0.043°.

Bei Substanzen, die bei gewöhnlichem Druck nicht ohne Zersetzung sieden, bestimmt man den Siedepunkt bei einem konstanten Minderdruck; die Methoden sind die gleichen wie bei der Vakuumdestillation. Häufig empfiehlt sich bei derartigen Siedepunktsbestimmungen die Anwendung von Druckregulatoren (siehe S. 136).

Stehen zur Siedepunktsbestimmung nur sehr kleine Flüssigkeitsmengen zur Verfügung, so kann man nach *A. Siwoloboff*³⁾ die Bestimmung in einem engen Röhrchen in derselben Weise ausführen wie die Schmelzpunktsbestimmung; nur muß man zur Verhinderung des Siedeverzuges ein haarfeines, unten zugeschmolzenes Kapillarröhrchen in die Flüssigkeit hineinstellen.

*H. Biltz*⁴⁾ benutzte dieselbe Methode zur Siedepunktsbestimmung unter vermindertem Druck, indem er das Röhrchen, das die Substanz enthielt, mit der Luftpumpe verband.

Ein genaueres, aber viel umständlicheres Verfahren, den Siedepunkt sehr kleiner Flüssigkeitsmengen zu bestimmen, gab *A. Schleiermacher*⁵⁾ an, worauf hier nur verwiesen werden kann.

¹⁾ Über Schweinefett (Schmalz) und seine Verfälschungen. Vgl. Zeitschr. f. analyt. Chemie. Bd. 30. S. 514 (1891).

²⁾ Untersuchungen über die Dampftensionen homologer Verbindungen. *Liebigs Annal. d. Chemie und Pharm.* Suppl. 6. S. 175 (1868).

³⁾ Über die Siedepunktsbestimmung kleiner Mengen Flüssigkeiten. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 19. S. 795 (1886).

⁴⁾ Dijodacetylen und Tetrajodäthylen. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 30. S. 1208 (1897).

⁵⁾ Siedepunktsbestimmung mit kleinen Flüssigkeitsmengen. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 24. S. 944 (1891).

Den Siedepunkt fester Substanzen zu bestimmen, ist mit Schwierigkeiten verknüpft¹⁾; man tut wohl bei festen Körpern besser, statt den Siedepunkt festzustellen, die Tension bei verschiedenen Temperaturen zu messen: die Temperatur, bei der die Dampfspannung 760mm Quecksilber beträgt, ist der Siedepunkt.

Achtes Kapitel.

Arbeiten mit Gasen.

I. Die Gewinnung von Gasen.

Gasförmige Elemente oder Verbindungen entnimmt man im Laboratorium am bequemsten käuflichen Bomben. Es befinden sich — früher in schmiedeeisernen Zylindern, jetzt fast nur in nahtlosen Stahlflaschen (Mannesmannröhren) — im Handel:

Als stark komprimierte Gase: Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Luft, Leuchtgas, Methan (Grubengas);

als Flüssigkeiten: Chlor, Ammoniak, Stickoxydul (Lachgas), Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd, Methylchlorid, Methylbromid, Äthylchlorid, Phosgen (Kohlenoxychlorid), Acetylen.

Stellt man sich Gase selbst her, so geschieht dies entweder durch chemische Einwirkung von Flüssigkeiten auf feste oder flüssige Körper, oder aber durch Erhitzen fester oder flüssiger Stoffe. Eine dritte Darstellungsweise von Gasen besteht in elektrolytischen Methoden, die hauptsächlich zur Gewinnung von Wasserstoff, Sauerstoff und Ozon dienen (siehe im speziellen Teil unter den einzelnen Gasen).

Im Folgenden wird zunächst die allgemeine apparative Technik der Gasgewinnung im Laboratorium behandelt, sodann die Methodik der Gasentwicklung im Einzelfall.

1. Gasentnahme aus Bomben.

a) Allgemeines.

Ausführliche Gesetze und Verordnungen regeln in Deutschland und in den meisten anderen Kulturstaaten den Verkehr mit verflüssigten und verdichteten Gasen.²⁾ Für die Laboratoriumstechnik sind hauptsächlich die folgenden Bestimmungen von praktischer Wichtigkeit.

Die Stahlflaschen, die brennbare Gase, also zum Beispiel Wasserstoff oder Leuchtgas, enthalten, sind schon äußerlich durch einen warnenden feuerroten Anstrich kenntlich gemacht; Sauerstoffbomben dagegen sind stets schwarz gestrichen.

¹⁾ Vgl. z. B. *F. Krafft* und *H. Weilandt*, Sublimationstemperaturen beim Vakuum des Kathodenlichts. *Ber. d. Deutschen chem. Ges.* Jg. **29**. S. 2240 (1896).

²⁾ Vgl. z. B. *H. Teichmann*, Komprimierte und verflüssigte Gase. Monographien über chem.-techn. Fabrikationsmethoden. 1908. Bd. XIV. Verlag von W. Knapp. Halle a. S.

Der Ausführungsgang des Flaschenventils (Fig. 391; vgl. auch Fig. 393, S. 219) ist durch eine mit Öffnung versehene Verschlusskappe (rechts in der Mitte der Fig. 391) gegen Verschmutzung geschützt, und zwar ist das Anschlußgewinde, auf dem bei Nichtgebrauch der Bombe die Kappe verschraubt ist, für brennbare Gase als Linksgewinde ausgeführt, dagegen bei allen übrigen Gasen als Rechtsgewinde. Es ist dadurch die Gefahr der Bildung explosiver Gasgemische sehr vermindert, da zum Beispiel ein noch mit Wasserstoff angefülltes Reduzierventil (siehe unten, S. 219) von einer Wasserstoffbombe nicht ohne weiteres auf einer Sauerstoffbombe befestigt werden kann, und umgekehrt. Außerdem müssen laut polizeilicher Vorschrift Chlor- und Phosgenflaschen einen anderen Gewindedurchmesser haben als die übrigen Stahlzylinder.

Da Stahlflaschen mit einem Innendruck bis zu 200 Atmosphären im Verkehr sind, repräsentieren solche Gasbehälter eine gewaltige Menge aufgespeicherter Energie; ihr Bersten erfolgt explosionsartig. Bei der Benutzung von Bomben sind daher sorgfältig Vorkehrungen zu treffen, daß sie nicht umfallen können, und es ist darauf zu achten, daß sie weder der unmittelbaren Einwirkung der Sonnenstrahlen und anderer Wärmequellen (Öfen, Heizkörper), noch einer Lufttemperatur von mehr als 40° ausgesetzt werden.

Um liegende Stahlzylinder am Rollen zu verhindern, haben die Gefäße einen viereckigen Fuß.

Die praktisch wichtigsten Konstanten der am meisten gebrauchten — auch der komprimierten und verflüssigten — Gase sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die Gase sind nach steigenden Tensionen (bei 15°) bzw. sinkenden kritischen Temperaturen geordnet; bei dieser Anordnung

Fig. 391.

tritt der Unterschied zwischen den eigentlichen Gasen und den Dämpfen¹⁾ am markantesten zu Tage.

Die Ziffern der Reihe II geben den Sättigungsdruck des verflüssigten Gases bei 15° an, also den Druck, der in der Bombe bei 15° konstant herrscht, so lange der Stoff gleichzeitig in flüssiger und gasförmiger Phase in der Flasche vorhanden ist, und vorausgesetzt, daß sich die beiden Phasen im Gleichgewicht befinden. Die Mengenverhältnisse der beiden Phasen beeinflussen den Druck nicht, vielmehr ist dieser festgelegt, sobald die Temperatur bestimmt ist. Denn bei reinen Stoffen

¹⁾ Es dürfte sich empfehlen, luftförmige Stoffe nur dann als Gase zu bezeichnen, wenn sie sich unter den gegebenen Verhältnissen oberhalb ihrer kritischen Temperatur befinden, anderenfalls als Dämpfe. Der Unterschied ist auch praktisch von größter Wichtigkeit: „Gase“ (in diesem Sinne) sind „inkoerzibel“ und folgen den Gasgesetzen von Boyle-Mariotte und Gay-Lussac, „Dämpfe“ sind „koerzibel“ und folgen bei genügend starken Drucken nicht mehr den Gasgesetzen (vgl. auch S. 150).

Kohlendioxyd .	CO_2	32.1° - 15.2°	30.2° - 31.1°	75.0	1019	150	2	1.54
Äthylen	C_2H_4	—	—	10.1°	51.0	0.139	—	—
Stickoxyd . . .	NO	— -153°	—	93.5°	71.2	0.0515	—	—
Methan	CH_4	— -152.5°	—	95.5°	50.0	0.0369	—	—
Sauerstoff . . .	O_2	— -182.5°	60.9	-118.0°	50.0	0.03115	250	4
Kohlenoxyd . .	CO	— -190°	—	-139.5°	35.5	0.0254	—	—
Stickstoff . . .	N_2	— -191.4°	49.8	-146.0°	35.0	0.01786	250	4
Wasserstoff . .	H_2	— -252.5°	—	-234.5°	20.0	0.01903	250	4

besteht das Gesetz, daß die Summe der Phasen und Freiheiten gleich der Anzahl der Bestandteile + 2 ist (*Gibbs'sche Phasenregel*). Im vorliegenden Falle handelt es sich stets um einen Bestandteil, zum Beispiel um Kohlendioxyd, und um zwei Phasen, der gasförmigen und der flüssigen; folglich hat das System nur eine Freiheit: man kann entweder nur den Druck ändern oder nur die Temperatur, nicht beliebig beides zugleich, d. h. jeder Temperatur entspricht ein bestimmter Druck, eben der Sättigungsdruck.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn so viel Gas in die Bombe gefüllt wurde, daß der Stahlzylinder bei einer bestimmten höheren Temperatur ganz mit der flüssigen Phase ausgefüllt ist; in diesem Fall steigt der Druck in dem Gasbehälter, da sich Flüssigkeiten im Gegensatz zu den

Gasen nur äußerst wenig zusammendrücken lassen, bei der geringsten Temperatursteigerung enorm an, was eine große Gefahr bedeutet.

Die Reihe X gibt an, wie groß der Gefäßraum für je 1 kg verflüssigtes Gas sein muß, um diese Gefahr abzuwenden. Als obere Temperaturgrenze wird den Berechnungen 40° zugrunde gelegt.

Anders liegen die Verhältnisse (bezüglich den Angaben der Reihe II in der Tabelle) bei den eigentlichen Gasen: Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff usw. Diese Elemente befinden sich bei 15° weit über ihrer kritischen Temperatur (vgl. Reihe V), verhalten sich also als vollkommene Gase, die sich bei dieser Temperatur auch durch die denkbar stärksten Drucke nicht verflüssigen lassen. Da mithin stets eine Phase und ein Bestandteil vorliegt, beträgt die Anzahl der Freiheiten nach dem Phasengesetz zwei: man kann Wasserstoff und Sauerstoff beliebig stark komprimieren und gleichzeitig — oberhalb der kritischen Temperatur — beliebig hoch abkühlen oder erhitzen.

Verflüssigte Luft darf infolge der starken Druckzunahme, die beim Steigen der Temperatur infolge Vergasung eintritt und der kein technisches Material standhalten würde, nur in nicht gasdicht schließenden Behältern aufbewahrt werden. Das Gleiche gilt natürlich von verflüssigtem Wasserstoff, Stickstoff usw.

Vollkommene Gase (H, O, N, Luft) werden im allgemeinen in den Bomben auf 150 Atmosphären komprimiert; die obere Druckgrenze, die für komprimierte Gase im Verkehr zulässig ist, beträgt 200 Atmosphären.

Die Reihe III der Tabelle gibt die ungefähren Temperaturen der verflüssigten Gase beim Stehen an der freien Luft, d. h. unter dem Druck einer Atmosphäre, an (vgl. auch die Tabelle im fünften Kapitel, S. 47).

Aus der abnorm großen latenten Verdampfungswärme des flüssigen Ammoniaks (vgl. Reihe IV der Tabelle) folgt dessen hervorragender Wert als Kühlmittel (vgl. oben, S. 44).

b) Ventile und Inhaltsmesser.

Bei den gewöhnlichen Flaschenventilen (Fig. 391, S. 216) ist es nicht leicht, durch vorsichtiges Drehen des oft festsitzenden und dann sich ruckweise öffnenden Absperrhahnes (vgl. Fig. 393) einen langsamen, stetigen Gasstrom zu entnehmen.

Bei dem „Feinreguliertventil“ nach *R. le Rossignol*¹⁾ (Fig. 392) passiert das austretende Gas einen konischen Raum, der durch einen ebensolchen Ventilkegel mit Hilfe einer Stellschraube abgeschlossen werden kann. Der Neigungswinkel des Kegels beträgt nur 4°; dadurch wird erreicht, daß sich beim Drehen der Ventilschraube der freigegebene Gasweg nur ganz allmählich erweitert. Das Ventilgehäuse wird aus Bronze, der Ventilstift

¹⁾ Ein neues Feinreguliertventil für Hochdruckgase. Chemiker-Zeitung. 32. S. 820 (1908).

Der sog. Inhaltsmesser (*J*) ist ein gewöhnliches Manometer, das nach dem Öffnen des Flaschenventiles mit der Bombe kommuniziert, also die Spannung des Hochdruckgases und mithin den Inhalt der Bombe angibt, vorausgesetzt, daß sich der betreffende Stoff oberhalb seiner kritischen Temperatur befindet, d. h. den Gasgesetzen folgt. Für Kohlendioxyd trifft dies nur zu, wenn das Gas wärmer als 31° ist, bei Wasserstoff, Sauerstoff usw. dagegen unter den gewöhnlichen Verhältnissen stets. In diesem Falle braucht man auf Grund des *Boyle-Mariotteschen* Gesetzes nur den vom Manometer angegebenen Druck mit dem auf dem Flaschenhalse angegebenen Innenraum der Bombe zu multiplizieren, um das Volumen des noch vorhandenen Gases zu ermitteln.

Beispiel. Inhalt der Bombe: 10·8 l, Manometerstand: 100 Atmosphären. Der Vorrat beträgt dann $10·8 \times 100 = 1080$ l.

Man öffne das Flaschenventil auch bei eingeschaltetem Reduzierventil stets nur langsam; bei zu schneller Öffnung besonders der käuflichen Sauerstoff- und Stickoxydubomben hat man Explosionen mit Flammenerscheinung beobachtet, weil infolge der plötzlichen starken Kompression des Gases oder der Luft in der Ventilkammer der Ebonit des Ventilsitzes bis zur Verbrennungstemperatur erwärmt wurde.¹⁾ (Vgl. auch weiter unten.)

Für chemisch sehr angreifende Gase, z. B. für Chlor, verbietet sich der Gebrauch von Reduzierventilen, deren Anschlußgewinde auch gar nicht auf die Chlor- (und Phosgen-)bomben paßt.

Häufig empfiehlt es sich, besonders wenn kein Reduzierventil zur Verfügung steht, zunächst das Gas aus der Bombe in einen Gasometer (vgl. unten) überzufüllen und es dann diesem zu entnehmen.

Über die Bombengase im einzelnen siehe weiter unten im speziellen Teil unter den betreffenden Gasen.

2. Allgemeine apparative Technik der Gasentwicklung.

Die Gasentwicklungsapparate gehören zu den wichtigsten Gebrauchsgegenständen eines chemischen Laboratoriums. Sie existieren daher in zahllosen Konstruktionen, die sich häufig bis in die kleinsten Einzelheiten gleichen und immer wieder von neuem fast täglich vorgeschlagen werden. Auf dem Gebiete der chemischen Gasentwicklungsapparate tritt der Mangel einer objektiv urteilenden Zentralstelle für chemische Laboratoriumstechnik besonders augenfällig zutage.

Im folgenden sollen nur die wichtigsten Apparate für die Gasentwicklung im Laboratorium zur Sprache kommen.

¹⁾ *G. Claude*, Über die Unglücksfälle beim Arbeiten mit komprimiertem Sauerstoff und eine Versuchsanordnung, um sie zu vermeiden. *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*. T. 145. p. 387 (1907); vgl. *Chem. Zentralbl.* 1907. II. S. 1273.

a) Gasentwicklung durch die Einwirkung von Flüssigkeiten auf feste Körper.

Es handelt sich hier hauptsächlich um die Entwicklung von Wasserstoff aus Metall und Säure, von Kohlendioxyd aus Marmor und Säure und von Schwefelwasserstoff aus Schwefelmetall und Säure (vgl. den speziellen Teil).

Tritt die chemische Reaktion zwischen festem Körper und Flüssigkeit schon bei gewöhnlicher Temperatur ein und verläuft sie ohne wesentliche Wärmeentwicklung, so genügt als Apparatur ein dickwandiges Kölbchen („Gasentbindungsflasche“, s. Fig. 394), ein Saugkolben oder eine *Woulffsche* Flasche, die mit Trichterrohr und knieförmig gebogenem Gasableitungsrohr versehen werden (vgl. z. B. Fig. 395). Das Gasableitungsrohr — bei Anwendung eines Saugkolbens bedarf es keines besonders aufgesetzten Rohres

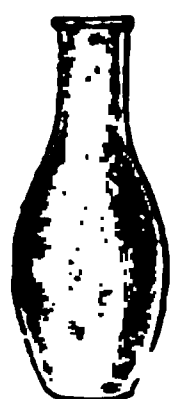


Fig. 394.

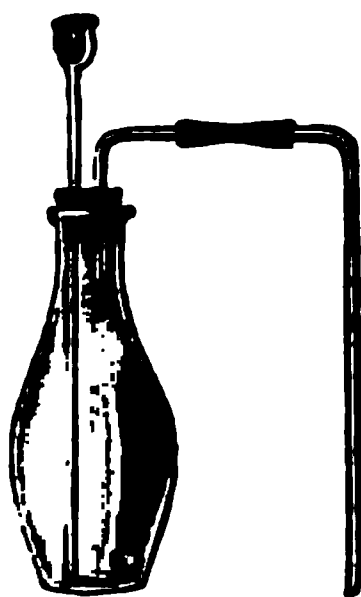


Fig. 395.



Fig. 396.



Fig. 397.

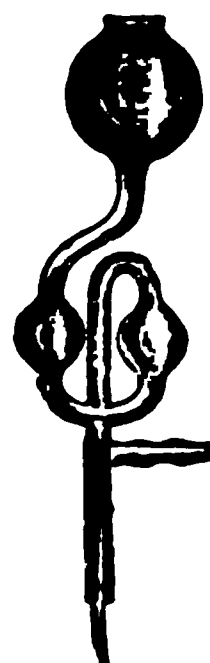


Fig. 398.

— schleift man unten schräg ab, damit möglichst wenig Flüssigkeit vom Gasstrom mitgerissen wird.

Die feste Substanz, z. B. Stängenzink, kommt in das Gefäß, und durch das Trichterrohr wird die Flüssigkeit, z. B. Salzsäure, eingefüllt. Das Trichterrohr muß bis unter das Flüssigkeitsniveau eintauchen: es dient außer zum Nachtragen von Flüssigkeiten oder Lösungen — je nach Bedarf Wasser, Säure, Platinchloridlösung, auf Arsen zu prüfende Substanz usw. — auch gleichzeitig als Druckmesser und als Sicherheitsventil: ist die Gasableitungsröhre verstopft, so tritt durch den Druck der sich entwickelnden Gasmassen kein Bersten eines Teiles der Apparatur ein, sondern es wird nur die Flüssigkeit in dem Trichterrohr emporgedrückt. — vorausgesetzt, daß nicht auch dieses verstopft ist. Dieses häufig eintretende Ereignis ist bei den Aufsatzsicherheitsröhren („*Weltersche Röhren*“), die nicht in das gasentwickelnde Reaktionsgemisch tauchen, sondern unmittelbar unter dem Stopfen endigen und in ihrem schleifenförmigen Teil mit einer besonderen Sperrflüssigkeit, z. B. mit Wasser oder mit Quecksilber, gefüllt werden können (Fig. 396 und 397), fast ausgeschlossen.

Eine elegante Kombination des Gasableitungsrohres mit einer derartigen Sicherheitsröhre, die auch zum Nachfüllen von Flüssigkeit dienen kann, hat *Th. Posner* vorgeschlagen (Fig. 398). Die Vorrichtung erfordert nur

einen einfach durchbohrten Stopfen, was in Anbetracht der Schwierigkeit, absolut gasdichte Verschlüsse — namentlich bei der Entwicklung des leicht diffundierenden Wasserstoffs — herzustellen, und bei sehr enghalsigen Kolben von Wert ist.

Muß das zur Gasentwicklung dienende Reaktionsgemisch erwärmt werden, oder tritt freiwillige Temperatursteigerung infolge großer positiver Wärmetönung des Prozesses auf, so wendet man dieselbe Apparatur an, wie soeben beschrieben, nur muß man ein dünnwandiges Gefäß wählen, am besten einen Rundkolben, den man mit dem Substanzgemisch beschickt und dann sehr allmählich und unter vorsichtigem Umschwenken auf einem Baboblech erwärmt (vgl. Fig. 415). Besondere Geschicklichkeit erfordert das Hineinbringen schwerer harter Stoffe, z. B. Braunstein, in

einen solchen Kolben, ohne diesen zu zertrümmern. Man erleichtert sich die Aufgabe, indem man zunächst die Flüssigkeit einfüllt und erst dann die — nicht allzu groben — festen Stücke, die man ganz langsam durch den schief gehaltenen Kolbenhals hineingleiten läßt.

Für die Kaltentwicklung von Gasen aus festen Körpern und Flüssigkeiten benutzt man am bequemsten einen automatisch funktionierenden Apparat, der auch nach langen Pausen in der Benutzung stets betriebs-

Fig. 399.

fertig ist und sofort einen leicht regulierbaren Gasstrom liefert.

Die unzähligen Konstruktionen, die zu diesem Zweck vorgeschlagen wurden, lassen sich sämtlich in vier Haupttypen einreihen; es handelt sich stets, wenn man von dem Tropfsystem (Schwefelwasserstoffapparat nach Ostwald und Küster, siehe unten) absieht, um das System entweder:

1. nach Debray (Fig. 399)
- oder 2. „ Mohr (Fig. 404)
- oder 3. „ Kipp (Fig. 407)
- oder 4. „ Finkener.

Hier sollen nur einige praktische Repräsentanten der drei ersten Klassen behandelt werden.

Debraysche Apparate.

Die von Debray¹⁾ empfohlene Vorrichtung (Fig. 399) besteht aus zwei am Boden tubulierten Flaschen, die durch einen Schlauch mitein-

¹⁾ Dinglers polytechn. Journ. Bd. 166, S. 344. Vgl. z. B. Graham-Otto, Lehrb. d. anorg. Chem. 4. Aufl. Bd. 1, S. 199 (1863). — Von anderer Seite wird der Apparat auch Sainte Claire Deville zugeschrieben.

ander verbunden sind. Die Bedienung des Apparates erhellt aus der Abbildung. Die Gasentwicklungsflasche muß bis über die Höhe des Tubus mit Glas- oder Porzellanscherben als Unterlage für das gasentwickelnde Material gefüllt werden und erhält zweckmäßig einen Gaswaschaufsatz nach *Th. Kempf* (vgl. auch Fig. 370, S. 199). Durch Höher- und Tieferstellen der Säureflasche läßt sich der Druck des entweichenden Gases in weiten Grenzen beliebig regulieren. Ein Nachteil der Apparatur besteht darin, daß die schwere, verbrauchte Säure stets wieder an die Substanz gelangt und die leichte, frische Säure unbenutzt in den oberen Schichten der Säureflasche verbleibt.

Man umgeht diesen Übelstand, wenn man das in die Säureflasche mündende Glasrohr verlängert und in der Flasche bis dicht unter den Flüssigkeitsspiegel reichen läßt.¹⁾

An Stelle einer tubulierten Flasche als Entwicklungsgefäß benutzt man vorteilhafter

Fig. 400.

Fig. 401.

einen Chlorcalciumturm nach *Fresenius* (vgl. Fig. 382, S. 200), wie *Fr. Mohr*²⁾ vorschlug.

Diesen *Mohrschen* Apparat verbesserte *W. W. Andrews*³⁾ in der Weise, daß er dem Säuregefäß die Form einer Spritzflasche gab und die Zuleitung der Säure in den Gasentwickler durch ein heberartiges Rohr vermittelte (Fig. 400). Dadurch ist erreicht, daß stets frische Säure in den Entwickler gelangt. Das Füllen des Hebers geschieht durch Anblasen, wie bei einer Spritzflasche.

Fast genau den gleichen Apparat schlug neuerdings wieder *F. Sout-herden*⁴⁾ vor.

¹⁾ *V. Grignard*, Über eine einfache Abänderung des kontinuierlichen Gasentwicklungsapparates von *Sainte Claire Deville*, Bull. Soc. Chim. de France, [4.] T. 3, p. 890 (1908); vgl. Chem. Zentralbl. 1908, II, S. 1401.

²⁾ Vgl. *C. R. Fresenius*, Anl. z. qual. chem. Analyse, 16. Aufl. (1895) S. 64.

³⁾ Selbstregulierender Gasentwicklungsapparat, Chem.-Ztg. Bd. 21 667 (1897).

⁴⁾ Ein verbesserter Gasentwicklungsapparat, Chem. News, Vol. 95, p. 207 (1907); vgl. Chem. Zentralbl. 1907, I, S. 1717.

Eleganter und bequemer als der ursprüngliche Debray-Apparat ist die auf dem gleichen Prinzip beruhende Konstruktion von *M. Kähler*¹⁾ (Fig. 401) und die von *v. Babo* (Fig. 402). Bei diesen Apparaten ist natürlich eine Unterlage aus indifferentem Material für die gasgebende Substanz kaum nötig. In der Fig. 401 ist *A* das mit Sicherheitsrohr versehene Säure- und Druckgefäß, *B* das mit dem Waschaufsatz *F* versehene Entwicklungsgefäß; nach Gebrauch entlastet man den Druck im Apparat, indem man *A* aus dem aufgeschnittenen Ring *C* herausnimmt und nach *D* bringt.

Der ebenfalls auf dem Umkippringsprinzip nach *v. Babo* beruhende Gasentwicklungsapparat von *S. Bosnjaković*²⁾ liefert nur einen nicht regulierbaren Gasstrom.

Allen bisher besprochenen Gasentwicklungsapparaten ist der Übelstand gemeinsam, daß sie kein Gasreservoir für das im Augenblick nicht gebrauchte und das nachentwickelte Gas besitzen.

Um diesen Mißstand zu beseitigen, schlug *L. L. de Koninck*³⁾ vor, zwischen Säure- und Entwicklungsflasche des *Debrayschen*



Fig. 402

Fig. 403.

Apparates eine *Woulffsche* Flasche einzuschalten, ein Vorschlag, den schon ca. 25 Jahre vorher *Brugnatelli*⁴⁾ gemacht und den *C. R. Fresenius*⁵⁾ in sehr praktischer Weise ausgestaltet hatte.

Weit einfacher ist das gleiche Prinzip von *J. Joakim*⁶⁾ verwertet worden (Fig. 403). Die Konstruktion erhebt ohne weiteres aus der Abbildung. Eine Einschnürung von 15 mm Weite zerlegt die Gasentwicklungs-

¹⁾ Ein neuer Gasentwicklungsapparat. Chem.-Ztg. Bd. 12. S. 1728 (1888).

²⁾ Neue Gasentwicklungsapparate. Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. 43. S. 624 (1904).

³⁾ Ein neuer Schwefelwasserstoffapparat für analytische Laboratorien. Chem.-Ztg. Bd. 17. S. 1099 (1893).

⁴⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. 6. S. 390 (1867).

⁵⁾ Vgl. dessen *Anl. z. qual. chem. Analyse*. 16. Aufl. 1895. S. 62.

⁶⁾ Neuer Apparat zur Darstellung von Schwefelwasserstoff, Kohlensäure, Wasserstoff etc. Chem.-Ztg. Bd. 25. S. 46 (1901).

Die von *H. Kreis*¹⁾ angegebene Form (Fig. 405) zeichnet sich dadurch aus, daß Gummistopfen vermieden sind. Die Glasschliffe sind mit Vaseline einzufetten. Das Ansatzrohr des äußeren Gefäßes kann mit einer Absorptionsröhre verbunden werden, um etwa nachentwickeltes riechendes oder giftiges Gas unschädlich zu machen.

Ebenfalls ohne Gummi- oder Korkstopfen ist die Konstruktion von *Th. W. Richards* (Fig. 406), bei der außerdem durch ein Ansatzrohr mit Schwimmerventil dafür Sorge getragen ist, daß die verbrauchte Säure direkt auf den Boden des Gefäßes abfließt und zur Substanz stets die oben befindliche frische Säure gelangt. Die Glocke mit dem Hahnrohr wird durch einen Bleiring niedergedrückt.

Kippsche Apparate.

Der gebräuchlichste Gasentwicklungsapparat im chemischen Laboratorium ist bis heute der *Kippsche* Apparat (Fig. 407) geblieben. Er erfüllt zu-

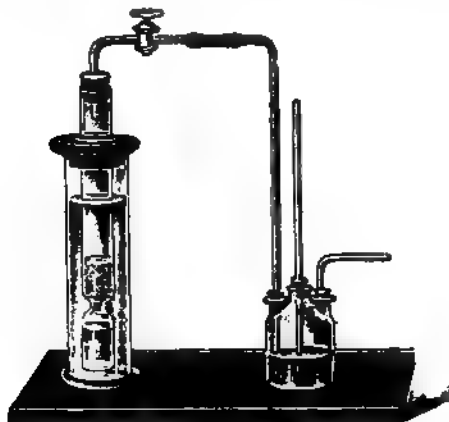


Fig. 404.

Fig. 405.

gleich die Funktionen eines Gasometers, da sich das überschüssige oder nachentwickelte Gas in der untersten Kugel sammelt, deren Flüssigkeitsinhalt in die oberste Kugel gedrückt wird.

Auch der *Kippsche* Apparat hat zahllose Modifikationen erfahren; sein Hauptfehler besteht in der ungenügenden Durchmischung der Flüssigkeit: die frische, spezifisch leichtere Säure bleibt in der obersten Kugel unausgenutzt, während sich die verbrauchte salzhaltige und darum spezifisch schwerere Säure in der untersten Kugel ansammelt und immer wieder in den Reaktionsraum in der Mitte emporsteigt, so daß oft nur 60% der Säure ausgenutzt werden. Ferner ändert sich bei der Entnahme von Gas mit der Verschiebung des Niveauunterschiedes in der obersten und untersten Kugel beständig der Druck, unter dem das Gas

¹⁾ Neue Laboratoriumsapparate. Chem.-Ztg. Bd. 27. S. 281 (1903).

Schwefeldioxyd aus Natriumbisulfitlauge und konzentrierter Schwefelsäure entwickeln will.

Der einfachste Apparat, der hierfür in Betracht kommt, ist der gleiche, wie für die Einwirkung von Flüssigkeiten auf feste Körper (vgl. Fig. 395, S. 221): eine Gasentbindungsflasche mit Gasableitungsrohr und Trichterrohr oder Tropftrichter.

Bezüglich eines Sicherheitsrohres gilt das schon oben dargelegte; man kann das Sicherheitsrohr auch an die erste Waschflasche verlegen (vgl. unten, Fig. 413 und Fig. 414).

Um einen kontinuierlichen und immer gleich starken Gasstrom zu erzeugen, muß das Zutropfen der einen Flüssigkeit aus dem Tropftrichter gleichmäßig stark erfolgen, auch wenn der Flüssigkeitsspiegel sinkt; man erreicht dies auf einfache Weise dadurch, daß man den Tropftrichter als *Mariottesche* Flasche ausbildet, das heißt, ihn mit einem beiderseits offenen, luftdicht aufgesetzten und tief in das Trichtergefäß hineinragenden Glasrohr versieht. Der Tropftrichter nach *E. Pollak*¹⁾ besitzt eine derartige Einrichtung eingeschliffen.

Ein Apparat, der wie der *Kippsche* usw. die Gasentwicklung entsprechend dem Gasverbrauch selbsttätig regelt, hat für die Reaktion zwischen zwei Flüssigkeiten *J. Thiele*²⁾ vorgeschlagen: eine dreihalsige *Woulffsche* Flasche trägt einen Tropftrichter, dessen Stiel bis auf den Boden der Flasche reicht, ein Gasentbindungsrohr mit Hahn und eine *Weltersche* mit Quecksilber gefüllte Sicherheitsröhre (vgl. Fig. 396 und 397, S. 221); in die Flasche wird eine Schicht Quecksilber gebracht und die eine Flüssigkeit darauf gegossen; in den Tropftrichter, dessen Hahn geöffnet bleibt, kommt die andere Flüssigkeit. Öffnet man den Hahn des Gasableitungsrohres, so dringt die obere Flüssigkeit durch das Quecksilber zur unteren Flüssigkeit, und die Gasentwicklung beginnt; schließt man den Hahn, so wird das Quecksilber im Trichterrohr durch den Gasdruck ein Stück in die Höhe gedrückt, bis Gleichgewicht eintritt, und die Flüssigkeiten sind von einander getrennt. Das überschüssige Gas von zu starkem Druck entweicht durch das Sicherheitsventil, so daß man den Hahn des Tropftrichters nach dem Gebrauch des Apparates unbesorgt schließen kann.

Weniger Quecksilber ist erforderlich, wenn man den ebenfalls von *J. Thiele* angegebenen Tropftrichter (Fig. 408) benutzt. In die kugelartige Erweiterung des Tropftrichters füllt man so viel Quecksilber, daß das von oben kommende Rohr hineintaucht; im übrigen funktioniert der Apparat wie der vorige, erfordert aber unbedingt eine mit Sicherheitsröhre versehene Waschflasche.

¹⁾ Über einige Laboratoriumsapparate. Repert. d. Zeitschr. f. analyt. Chemie. Bd. 7. S. 287 (1887); vgl. Chem. Zentralbl. S. 770 (1887).

²⁾ Selbstregelnder Apparat zur Entwicklung von Gasen aus Flüssigkeiten. *Liebigs Annalen d. Chem. u. Pharm.* Bd. 253. S. 242 (1889).

Gasableitungsrohr von 8 mm lichter Weite versehen und im übrigen verschlossen. Mit dem Erhitzen des im eisernen Rohr ausgebreiteten Materials schreitet man durch Verschieben des Brenners allmählich von links nach rechts vor; man kann so die Gasentwicklung beliebig regeln und auch jederzeit unterbrechen.

Zu beachten ist bei allen derartigen Versuchen, bei denen der Gasentwicklungsraum erhitzt wird, daß bei der Abkühlung infolge der Zusammenziehung des Gases die Flüssigkeit der vorgelegten Waschflasche leicht in das heiße Rohr zurücksteigt, was viel Unheil anrichten kann; man benutze also eine Waschflasche, bei der ein Zurücksteigen der Waschflüssigkeit unmöglich ist (siehe oben, S. 200).

Über die Gasentwicklung im Einschlußrohr durch Erhitzung fester Körper in diesem, zum Beispiel über die Entwicklung von Ammoniak durch Erhitzen von Chlorzinkammoniak oder Chlorcalciumammoniak, siehe den folgenden Abschnitt unter Ammoniak.

II. Spezielle chemische Methodik der Gasentwicklung.

Im folgenden ist die Gewinnung der elementaren Gase: Wasserstoff (S. 230), Sauerstoff (S. 234), Ozon (S. 239), Stickstoff (S. 244) und Chlor (S. 246), sodann der gasförmigen anorganischen Verbindungen: Schwefelwasserstoff (S. 250), Schwefeldioxyd (S. 253), Chlorwasserstoff (S. 254), Bromwasserstoff (S. 256), Jodwasserstoff (S. 258), Ammoniak (S. 261), Stickoxydul (S. 263), Stickoxyd (S. 265), Stickstofftrioxyd („gasförmige salpetrige Säure“) (S. 266) und schließlich der kohlenstoffhaltigen gasförmigen Verbindungen: Kohlenoxyd (S. 267), Kohlendioxyd (S. 268), Äthylen (S. 270) und Acetylen (S. 271) beschrieben.

a) Die Darstellung gasförmiger Elemente.

Wasserstoff.

Über die Entnahme des Gases aus den käuflichen Bomben (roter Anstrich, Linksgewinde) vergleiche oben. Zu beachten ist beim Arbeiten mit Wasserstoff stets, daß diesem der außerordentlich giftige Arsenwasserstoff beigemengt sein kann, und ferner, daß eine Vermischung des Wasserstoffes mit Sauerstoff oder mit Luft große Gefahren in sich schließt.

Um Knallgasexplosionen auf den Herd ihrer Entstehung zu beschränken, schaltet man nach dem Prinzip der *Davyschen* Sicherheitslampen zwischen Gasbehälter und Versuchsapparat, z. B. einem Brenner, ein Glasrohr ein, das mit runden Scheibchen aus engmaschigem Messingdrahtnetz in der Weise gefüllt ist, daß der Durchmesser der Scheibchen den Querschnitt des Rohres vollständig ausfüllt; so beschickte Röhren befinden sich gebrauchsfertig im Handel.

Die älteste Methode, Wasserstoff zu entwickeln, bestand sowohl im Laboratorium, wie im Großbetriebe darin, daß man verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure auf Zink (oder Eisen) einwirken ließ. Der so dargestellte

Wasserstoff enthält auch bei Verwendung technisch arsenfreier Schwefelsäure und arsenfreien Zinks stets etwas Arsenwasserstoff, der schon oft verhängnisvoll geworden ist.¹⁾

Als bequemer Apparat zur Entwicklung von Wasserstoff dient im Laboratorium gewöhnlich der *Kippsche* (s. oben), den man mit chemisch-reinem Stangen-zink und verdünnter reiner Salz- oder Schwefelsäure beschickt.

Verwendet man komprimierten Wasserstoff unbekannter Provenienz, so empfiehlt es sich, beim Arbeiten einen Abzug zu benützen. Den überschüssig entweichenden Wasserstoff durch Anzünden unschädlich zu machen, führt nicht zum Ziel, da das Verbrennungsprodukt des Arsenwasserstoffes, Arsentrioxyd, ebenfalls sehr giftig wirkt. Aus diesem Grunde muß z. B. zum Betriebe eines Knallgasgebläses unbedingt arsenfreier Wasserstoff verwendet werden.

Man befreit Wasserstoff von einem Arsenwasserstoffgehalt, der sich im *Marshschen* Apparat mit größter Schärfe konstatieren läßt, indem man das Gas entweder der Hitze aussetzt (Zersetzung des Arsenwasserstoffs in metallisches Arsen und Wasserstoff) oder der Kälte (Verflüssigung des Arsenwasserstoffs) oder endlich Oxydationsmitteln (Oxydation des Arsenwasserstoffs zu dem nicht flüchtigen Arsentrioxyd).

Die erste Methode²⁾, das Prinzip der *Marshschen* Probe, kann praktisch so ausgeführt werden, daß man den Wasserstoff eine auf Rotglut erhitzte Kupferröhre durchstreichen läßt.

Die Methode der Kondensation³⁾ wird mit Hilfe von flüssiger Luft ausgeführt, indem man das Gas auf ca. -120° abkühlt.

Die Oxydationsmethode ist für das Laboratorium wohl am bequemsten. Man leitet das einigermaßen trockene Gas über Jod, das sich mit Arsenwasserstoff zu HJ und AsJ_3 umsetzt, und darauf durch eine Waschflasche mit destilliertem Wasser oder besser durch ein Rohr, das zur Absorption des Jodwasserstoffs mit konzentrierter Jodkaliumlösung benetzte Glaswolle enthält, und sodann durch eine Waschflasche mit Kalilauge.⁴⁾

Nach *G. Lunge*⁵⁾ wird Arsenwasserstoff vollständig beim Durchleiten des Gasgemisches durch eine 5%ige, mit Schwefelsäure angesäuerte Kalium-

¹⁾ Vgl. *G. Lunge*, Über die beim Bleilöten durch arsenhaltige Materialien für die Arbeiter entstehenden Gefahren. (Chem.-Ztg. Bd. 28. S. 1169 (1904). — *E. Weiss*, Arsenfreier verdichteter Wasserstoff zum Bleilöten. Die Chem. Industrie. Bd. 28. S. 375 (1905). — *B. Fischer*, Jahresber. des chem. Unters.-Amtes der Stadt Breslau. Chem. Zentralblatt. 1903. II. S. 1388.

²⁾ Vgl. z. B.: Über das Bleilöten mit Wasserstoff. Die Darstellung und Reinigung des letzteren. Zeitschr. für Elektrochem. Bd. 2. S. 204 (1895—1896).

³⁾ *Ch. Renard*, Über die Reinigung des industriellen Wasserstoffes durch Kälte. Comptes rendus de l'Acad. des sciences. T. 136. p. 1317 (1903); vgl. Chem. Zentralbl. 1903. II. S. 158.

⁴⁾ Methode von *O. Jacobsen* (vgl. unter Schwefelwasserstoff); s. *J. Habermann*, Darstellung von reinem Wasserstoff. Verh. d. naturf. Ges. zu Brünn. Chem. Zentralbl. 1890, I. S. 86.

⁵⁾ Loc. cit.

permanganatlösung und durch Kalilauge entfernt. Auch kann man den Wasserstoff dadurch reinigen, daß man ihn durch einen Trockenturm (nach *Fresenius*; vgl. Fig. 382, S. 200) leitet, der mit einem Gemisch von zwei Teilen trockenen Chlorkalks und einem Teile feuchten Sandes gefüllt ist.¹⁾

Bei Verwendung der zuletzt genannten Oxydationsmittel gelangt jedoch leicht Sauerstoff in das Gas²⁾; man kann diesen dadurch entfernen, daß man das Gas über erhitztes Kupfer leitet.

Außer Arsen ist dem Zink auch bisweilen Phosphor, Schwefel und Kohle beigemengt, Verunreinigungen, die bei der Wasserstoffentwicklung ebenfalls die entsprechenden Wasserstoffverbindungen ergeben. Zur Entziehung der Kohlenwasserstoffe leitet man das Gas durch ein mit Paraffinstücken gefülltes U-Rohr.³⁾

Ferner enthält das Zink gelegentlich auch Kohlendioxyd eingeschlossen⁴⁾, das sich dem entweichenden Wasserstoff dann beimengt.

Als Säure benutzt man meistens 10—20%ige Schwefelsäure; ist sie zu konzentriert, so kann sie — besonders in der Wärme — von dem naszierenden Wasserstoff zu Schwefeldioxyd, ja bis zu Schwefelwasserstoff reduziert werden. Salzsäure hat andererseits den Nachteil, daß sie noch seltener als Schwefelsäure völlig arsenfrei ist⁵⁾, und daß sie sich infolge ihrer Flüchtigkeit in kleinen Mengen dem Wasserstoff beimengt.

Der überaus feine und leichte Säurenebel, der aus einem Wasserstoff entwickelnden Gemisch aufsteigt, wird am besten durch ein mit Glaswolle oder fest mit Watte gefülltes Rohr abgefangen, eine Maßregel, die sich stets empfiehlt, wenn man ein Gas aus einer Flüssigkeit entwickelt oder damit wäscht.

Chemisch reines Zink entwickelt bekanntlich mit völlig reinen Säuren bei gewöhnlicher Temperatur kaum Wasserstoff. Zur Reaktionsbeschleunigung setzt man daher ein edleres, d. h. elektro-positiveres Metall hinzu. Es entstehen dann unzählige *Voltasche* Ketten: $\text{Zn} (\text{H}_2\text{SO}_4) \text{Pt}$, sog. Lokalelemente, deren sehr geringer elektrolytischer Widerstand für die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmend ist.

Die stärkste Wirkung erreicht man mit Platinchloridlösung. Besser, weil weniger stürmisch wirkend, und billiger ist aber als „Aktivierungs-

¹⁾ Von der „Berufsgenossenschaft der chem. Industrie“ empfohlenes Verfahren nach *O. Wentzki*; vgl.: Reinigungsmasse zur Entfernung von Arsenwasserstoff aus rohem Wasserstoffgas. Die Chem. Industrie. Bd. 29. S. 405 (1906).

²⁾ Vgl. z. B. *Victor Meyer* und *M. v. Recklinghausen*, Über die langsame Oxydation von Wasserstoff und Kohlenoxyd. Ber. der Deutsch. chem. Ges. Jg. 29. S. 2556 (1896).

³⁾ *J. Habermann*, loc. cit.

⁴⁾ *E. W. Morley*, Verunreinigungen des Wasserstoffes durch Kohlenstoff. Americ. Chem. Journ. Vol. 12. p. 460 (1890); vgl. Chem. Zentralbl. 1890. II. S. 734.

⁵⁾ *G. Lockemann*, Über den Arsennachweis mit dem *Marshschen* Apparate. Zeitschrift f. angew. Chem. Bd. 18. S. 416 (1905); vgl. aber auch: *H. B. Bishop*, Die Bestimmung kleiner Mengen Arsen. Journ. Americ. Chem. Soc. Vol. 28. p. 178 (1906); Chem. Zentralbl.

Das Handelsprodukt Hydrolith ist chemisch Calciumhydrür (CaH_2); es bildet sich, wenn man Wasserstoff über geschmolzenes Calcium leitet, das, elektrolytisch hergestellt, jetzt ebenfalls Handelsware ist. 1 kg technisches Calciumhydrür¹⁾ liefert bei der Berührung mit Wasser 1037 l²⁾, nach anderen Angaben 1150 l Wasserstoff.³⁾ Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung: $\text{CaH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2 + 2\text{H}_2$; es wird also nicht nur aus dem Hydrolith, sondern auch aus dem Wasser Wasserstoff entbunden.

Der Kippsche Apparat ist zum Entwickeln von Wasserstoff aus dem Hydrolith ungeeignet, da die Reaktion, auch wenn man sie durch Vermengen des Wassers mit Glyzerin abschwächt, zu heftig ist und auch eine feuchte Atmosphäre bereits die Zersetzung des Hydrürs bewirkt. Am besten läßt man Wasser aus einem Tropftrichter ganz langsam auf zerkleinerten Hydrolith tropfen und bedeckt das Sperrwasser mit einer Ölschicht.

Das Handelsprodukt Hydrogenit⁴⁾ ist seiner chemischen Natur nach amalgamiertes Aluminium, dessen Herstellung für Entwässerungszwecke ich bereits oben (S. 205) beschrieben habe. 1 kg des Präparates entwickelt mit Wasser 1300 l Wasserstoff (15°, 760 mm) nach folgender Gleichung:



Zum Vergleich sei die Ausbeute an Wasserstoff aus den drei wichtigsten Metallen, die in Betracht kommen, zusammengestellt:

1 kg Zink	liefert	342 l Wasserstoff,
1 „ Hydrolith	„	ca. 1100 „
1 „ Hydrogenit	„	1300 „

Sauerstoff.

Über die Entnahme dieses Gases aus den käuflichen Bomben (schwarzer Anstrich, Rechtsgewinde) vgl. oben (S. 220).

Bei plötzlichem Öffnen des Ventils an einer Sauerstoffflasche kann, wie bereits erwähnt, durch die Kompression der im Reduzierventil oder in der Anschlußleitung vorhandenen Luft eine solche Temperatursteigerung eintreten, daß sich brennbare Körper (Öl, fetthaltiges

¹⁾ Die „Elektrochemischen Werke“ in Bitterfeld liefern es pro Kilogramm zum Preise von 8.50 Mk.

²⁾ H. Erdmann und H. van der Smitten, Zur Kenntnis der chemischen Eigenschaften des Calciums. *Liebigs Ann. d. Chem. u. Pharm.* Bd. 361. S. 36 (1908).

³⁾ F. Krull, Der Hydrolith. *Zeitschr. f. angew. Chem.* Bd. 19. S. 1233 (1906). Vgl. auch: George F. Jaubert, Über die technische Darstellung des Calciumhydrürs. *Comptes rendus d. l'Acad. des sciences.* T. 142. p. 788 (1906) und: Der Hydrolith und die augenblickliche Bereitung von Wasserstoff *Revue générale de Chim. pure et appl.* T. 10. p. 266 (1907); vgl. *Chem. Zentralbl.* 1907. II. S. 855.

⁴⁾ Mauriceau-Beaupré, Über ein neues Verfahren zur Darstellung von reinem Wasserstoff. *Comptes rendus d. l'Acad. des sciences.* T. 147. p. 310 (1908); vgl. *Chem. Zentralbl.* 1908. II. S. 1069.

metrische Untersuchungen notwendig ist, leitet man ihn nach *Berthelot*¹⁾ durch eine dicke rotglühende Röhre aus Kupfer.

Außer Wasserstoff kann komprimierter Sauerstoff je nach seiner Herstellungsart noch Kohlendioxyd, Stickstoff oder Luft enthalten.

Der aus der atmosphärischen Luft technisch gewonnene Sauerstoff ist etwa 93—98%ig; der Rest besteht hauptsächlich aus Luftstickstoff.

Während Sauerstoff in der Technik meistens entweder elektrolytisch, oder aus der Luft — sei es aus gasförmiger Luft durch Vermittlung von Baryumsuperoxyd²⁾ oder Calciumplumbat³⁾, sei es aus verflüssigter Luft durch fraktionierte Destillation⁴⁾ — gewonnen wird und in dem einen Falle wasserstoff-, in dem anderen stickstoffhaltig ist, stellt man ihn im Laboratorium fast stets aus sehr sauerstoffreichen anorganischen Salzen oder Superoxyden dar und erhält ihn so in sehr reiner Form.

Früher diente gewöhnlich Kaliumchlorat im Gemisch mit Braunstein zur Sauerstoffentwicklung (vgl. oben S. 229 und Fig. 409). Vorzuziehen sind aber die folgenden neueren Methoden.

In den mittleren Teil eines *Kippschen* Apparates füllt man zunächst Bimssteinstücke, darauf Kaliumbichromat in großen Kristallen und durch das Trichtergefäß alkoholfreies Wasserstoffsuperoxyd (3%) und Schwefelsäure (150 cm³ konzentrierte Schwefelsäure auf je 1 l Wasserstoffsuperoxydlösung). Durch das Bett von Bimsstein wird ein Durchfallen der allmählich kleiner werdenden Kristalle verhütet. Getrocknet wird der nach dem Öffnen des Hahnes kontinuierlich entweichende reine Sauerstoff mit konzentrierter Schwefelsäure und dann mit Phosphorpentoxyd.⁵⁾

Diese Methode der Sauerstoffdarstellung stammt von *F. Blau*⁶⁾, der vorschlug, käufliches 3—5%iges Wasserstoffsuperoxyd mit 15%iger Schwefelsäure anzusäuern und dieses Gemisch auf Kaliumbichromatkristalle tropfen zu lassen.

Nach *A. Stock* und *C. Nielsen*⁷⁾ erhält man auf diesem Wege ein Gas von 99.7—99.75% Sauerstoff, da die benutzten Lösungen stets etwas

¹⁾ Loc. cit.

²⁾ Vgl. *Quentin* und *Brin*, Zeitschr. f. kompr. u. flüss. Gase. Bd. 2. S. 5 (1898/1899).

³⁾ *G. Kassner*, Zeitschr. f. kompr. u. flüss. Gase. Bd. 4. S. 147 (1900/1901).

⁴⁾ Vgl. z. B. *E. A. Le Sueur*, Fraktion. Kondens. v. Luft in Hinsicht auf d. kommerzielle Darst. v. Sauerstoff. Journ. Soc. chem. Ind. Vol. 23. p. 350 (1904); vgl. Chem. Zentralbl. 1904. I. S. 1463. — *G. Claude*, Extrakt. des Sauerstoffs durch partielle Verflüssigung der Luft. Comptes rendus de l'Acad. des sciences. T. 137. p. 783 (1903); Chem. Zentralbl. 1904. I. S. 8. — *R. P. Pichet*, Verf. z. Trennung der Bestandteile von flüss. Luft. D. R.-P. 169.564; Chem. Zentralbl. 1906. I. S. 1637. — *B. Hecker*, Vorrichtg. z. Zerlegung flüss. Gasgemische, z. B. atmosph. Luft, in ihre Bestandteile. D. R.-P. 204.807; Chem.-Ztg. Bd. 33. Rep. 138 (1909) usw.

⁵⁾ Vgl. *E. Erdmann* und *F. Bedford*, Über Reindarstellung und Eigenschaften des flüssigen Sauerstoffs. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 37. S. 1184 (1904).

⁶⁾ Verfahren zur Bestimmung des Stickstoffs in organ. Substanzen. Monatshefte f. Chem. Bd. 13. S. 281 (1892).

⁷⁾ Über Mischungen von flüssigem Sauerstoff und Stickstoff. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 39. S. 3394 (1906).

Sauerstoff entweicht; schon bei 30—40° beginnt die Sauerstoffentwicklung, die sich bei höherer Temperatur leicht stürmisch gestaltet.

Bei Gegenwart gewisser Kontaktsubstanzen verläuft die Reaktion zwischen Natriumsuperoxyd und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur ruhig und gleichmäßig. Das Handelsprodukt Oxyolith¹⁾ besteht aus einem in 100 g schwere Würfel gepreßten Gemenge von Natriumsuperoxyd und Permanganat, Chlorkalk²⁾ oder einer Spur eines Nickel- oder Kupfersalzes und ist zur Sauerstoffentwicklung im Kippschen Apparate geeignet.

Auch aus Chlorkalklösung oder -brei allein erhält man bei Anwesenheit eines Ferro- und gleichzeitig eines Kupfersalzes einen gleichmäßigen Sauerstoffstrom.³⁾

Da, wie oben erwähnt, Natriumsuperoxyd mit Wasser infolge der sich immer steigernden Reaktionswärme allzu stürmisch Sauerstoff entwickelt, wurden von verschiedener Seite Vorschläge gemacht, wie die Reaktion milder zu gestalten sei. *H. J. Turner*⁴⁾ empfahl, ein Gemisch aus geschmolzenem Natriumsuperoxyd und kristallisiertem Natriumsulfat oder -karbonat gelinde zu erwärmen; das allmählich entweichende Kristallwasser bewirkt dann eine sehr ruhige Sauerstoffentwicklung. *G. H. Burrows*⁵⁾ schlug vor, statt Wasser eine Alkalilösung (1:1) auf Natriumsuperoxyd tropfen zu lassen. Nach *H. Foersterling* und *H. Philipp*⁶⁾ erhält man ein Alkalisuperoxyd von größerer Dichte und daher von gleichmäßigerer Reaktionsfähigkeit und größerer Haltbarkeit, wenn man das Präparat nicht in Stücke preßt, sondern schmilzt und die erkaltete Schmelze zerkleinert. In neuester Zeit schlug *L. Wolter*⁷⁾ vor, Natriumsuperoxyd mit Kaliumnitrat und Magnesiumoxyd zusammenzuschmelzen: die Masse ent-

¹⁾ *G. F. Jaubert*, Über eine neue Darstellungsmethode für Sauerstoff. *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*. T. 134. p. 778 (1902); vgl. *Chem. Zentralbl.* 1902. I. S. 1086. — *G. F. Jaubert*, Über einen neuen Modus der Darstellung von Sauerstoff mit Hilfe von Oxyolith. *Bull. Soc. Chim. de Paris*. [3.] T. 27. p. 566 (1902); vgl. *Chem. Zentralbl.* 1902. II. S. 404.

²⁾ *G. F. Jaubert*, Verfahren zur Herstellung von bei Berührung mit Wasser Sauerstoff entwickelnden festen Körpern. D. R.-P. 140.574. *Chem. Zentralbl.* 1903. I. S. 903; vgl. auch: *G. F. Jaubert*, Verfahren zur Darstellung von Sauerstoff aus Alkalisuperoxyd. D. R.-P. 143.548. *Chem. Zentralbl.* 1903. II. S. 319.

³⁾ *G. F. Jaubert*, Verfahren zur Darstellung von Sauerstoff aus Chlorkalk unter Verwendung von Kontaktsubstanzen. D. R.-P. 157.171. *Chem. Zentralbl.* 1905. I. S. 193.

⁴⁾ Trockenmethode für die Entwicklung von Sauerstoff aus Natriumsuperoxyd. *Americ. Chem. Journ.* Vol. 37. p. 106 (1907). *Chem. Zentralbl.* 1907. I. S. 789.

⁵⁾ Die Entwicklung von Sauerstoff aus Natriumsuperoxyd. *Americ. Chem. Journ.* Vol. 37. p. 283 (1907). *Chem. Zentralbl.* 1907. I. S. 1092.

⁶⁾ Verfahren zur Gewinnung eines bei Berührung mit einer Flüssigkeit, wie Wasser, in ruhiger Weise Sauerstoff entwickelnden Präparates aus Alkalisuperoxyd. D. R.-P. 193.560; *Chem. Zentralbl.* 1908. I. S. 907.

⁷⁾ Verfahren zur Herstellung einer zur Sauerstoffentwicklung im Kippschen Apparat geeigneten Masse aus Natriumsuperoxyd. *Chem.-Ztg.* Bd. 32. S. 1066 (1908); *Chem. Zentralblatt.* 1908. II. S. 1765.

Der Energieverbrauch beträgt je nach der Anzahl der Ozonisatoren (1—5) etwa 40—70 Watt. Bei einer Durchflußgeschwindigkeit von 10 l Sauerstoff pro Stunde erhält man je nach der Anzahl der hintereinander geschalteten Ozonröhren ca. 30—120 g Ozon pro Kubikmeter Sauerstoff; bei Verwendung von Luft reduzieren sich die Werte um 60%. Da 1 m³ Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck etwa 1300 g wiegt, stellt sich also die Ozonausbeute bei Anwendung von Sauerstoff auf 2·3—9·2 Gewichtsprocente.

Eine ganz ähnliche Versuchsanordnung schlug *C. Hurries*¹⁾ vor. Hier-nach verwendet man zehn oder elf parallel geschaltete und leicht auswechselbare, mit Quecksilberverschlüssen montierte Berthelotröhren. Zum Betriebe dient am besten Wechselstrom (ca. 2 Amp., 110 Volt), der in einem Öltransformator auf etwa 10.000 Volt gespannt wird. Das Wasser im Ozonisor läßt man zur Kühlung beständig zu- und abfließen, da der Zerfall des Ozons mit steigender Temperatur zunimmt.

Die Durchschnittsgeschwindigkeit von ca. 5—6 l Sauerstoff in 12 Minuten ergab etwa 5·6% Ozon auf 100 g Gas berechnet. Wenn diese Ausbeute also auch etwas hinter der vorhin genannten zurückbleibt, so ist doch (infolge der Parallelschaltung) die absolute Menge des pro Zeiteinheit gelieferten Ozons bei dem rascheren Sauerstoffstrom sehr viel größer.

Ganz ähnlich ist auch die Versuchsanordnung, die *P. Jannasch* und *W. Gottschalk*²⁾ vorschlugen (Fig. 411). Der eigentliche Ozonapparat zeichnet sich dadurch aus, daß er ungemein kompensiös und sehr billig ist. Er besteht aus etwa acht unmittelbar aneinander geschmolzenen, hintereinander geschalteten Berthelotröhren, die zusammen in einem Standzylinder hängen (links in der Figur).

Der positive Strom - - im vorliegenden Fall stand Gleichstrom von 110 Volt zur Verfügung - durchläuft ein Ampèremeter und dann einen Vorschaltwiderstand von 3- 5 Ohm aus Nickelindraht von 1 mm Dicke, dessen Widerstand 0·51 Ohm pro Meter beträgt, und der mit 10 Ampère belastet werden kann. Von da geht der Strom durch einen Induktor ohne Kondensator und dann zum Wehneltunterbrecher. Die Anode des letzteren besteht aus einem Platindraht von 0·2- 0·3 mm Dicke und 7—10 mm Länge in einer Porzellanfassung, die Kathode aus einer großen Bleiplatte und der Elektrolyt aus 25%iger Schwefelsäure, die durch eine wasserdurchflossene Glasschlangē kühl gehalten wird. Der Primärstrom hatte eine Stärke von 8—10 Ampère und an der Primärspule eine Spannung von 70 Volt (ohne Wehneltunterbrecher).

Der Sekundärstrom geht vom Induktor zum Ozonapparat. Es ist darauf zu achten, daß sämtliche inneren Belegungen an den einen Pol gelegt sind, während die äußeren mit dem anderen Pol in Verbindung stehen. Sechs Röhren ergaben nach diesem Verfahren ein 8%iges Ozon.

¹⁾ l. c. S. 341.

²⁾ l. c. S. 498.

Eine dritte Darstellungsart von Ozon besteht darin, daß man Sauerstoff hoch erhitzt und das momentan gebildete Gemenge von Sauerstoff und Ozon dann rascher abkühlt, als das letztere Zeit braucht, um wieder zu zerfallen. Auf diesem Prinzip¹⁾ beruht der Ozonventilator von *Franz Fischer*²⁾ (Fig. 412): Der durch einen elektrisch betriebenen Ventilator erzeugte Luftstrom wird über einen glühenden Nernststift geblasen und so in einem Betrage von höchstens ein Promille in Ozon umgewandelt. Der Apparat dient zur Verminderung des Keimgehaltes der Luft und zur Zerstörung übler oder schädlicher Gerüche, ohne andererseits durch zu starke Ozoneerzeugung für die menschlichen Atmungsorgane schädigend wirken zu können.

Stickstoff.

Seit einigen Jahren kommt auch dieses Gas, auf etwa 100 Atmosphären komprimiert, in leidlich reinem Zustande in den Handel.³⁾ Über einige praktisch wichtige Konstanten des Elementes vgl. die Tabelle (S. 217).

Zur Darstellung des Stickstoffs benutzt man zwei Methoden, indem man ihn entweder aus der Luft gewinnt oder aus stickstoffhaltigen chemischen Verbindungen.

Der erstere Weg führte bisher nur zu einem im besten Falle 99%igen Stickstoff, da es wohl gelang, durch Waschen der Luft mit Kalilauge den Kohlendioxydgehalt, durch Trocknen mit Chlorcalcium den Wasserdampf und durch Überleiten über erhitzte Kupferdrehspäne⁴⁾ den Sauerstoffgehalt zu entfernen, nicht aber die Edelgase: Argon und die anderen inerten Elemente, durch ein chemisches Mittel vom Luftstickstoff zu trennen.

Nach *H. Erdmann*⁵⁾ erhält man nach folgendem Verfahren aus der Luft einen Stickstoff von absoluter Reinheit: Kühlt man flüssige Luft auf -214° ab, so scheidet sich der leicht fest werdende Stickstoff in prachtvollen Kristallen aus, die nach dem Trennen von der Flüssigkeit beim Schmelzen und Wiedervergasen vollkommen reinen Stickstoff liefern.

Auch durch fraktionierte Destillation flüssiger Luft läßt sich nach einer ganzen Reihe von Patenten⁶⁾ elementarer Stickstoff darstellen (vgl. auch unter Sauerstoff). Diese Methoden sind vorläufig für den Laboratoriumsgebrauch noch nicht ausgearbeitet.

¹⁾ Vgl. *Franz Fischer* und *Fr. Brachmer*, Über die Umwandlung des Sauerstoffs in Ozon bei hoher Temperatur und die Stickstoffoxydation. Ber.d. Deutschen chem. Ges. Jg. 39. S. 942 (1906).

²⁾ D. R.-P. 195.985.

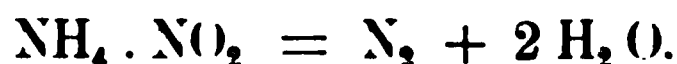
³⁾ Vgl. *H. Erdmann*, Über einige Eigenschaften des flüssigen Stickstoffs. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 39. S. 1207 (1906).

⁴⁾ Nach *Dumas* und *Boussingault*, Comptes rendus de l'Acad. des sciences de Paris. T. 12. p. 1005 (1841); vgl. auch *Jolly*, Wied. Annal. Bd. 6. S. 520 (1879).

⁵⁾ Verfahren zur Abscheidung des Stickstoffs aus Gasgemischen. D. R.-P.; vgl. Chem. Zentralbl. 1908. II. S. 739.

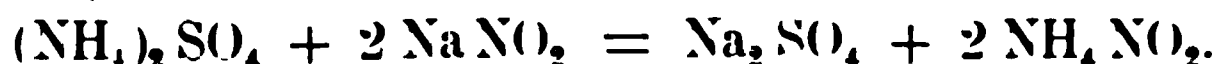
⁶⁾ Vgl. z. B. *R. J. Léry*, Verfahren zur Zerlegung von Luft in Stickstoff u. Sauerstoff. D. R.-P. 191.916. Chem. Zentralbl. 1908. I. S. 566.

Die zweite Darstellungsmöglichkeit elementaren Stickstoffs — nämlich aus chemischen Verbindungen — wird fast ausschließlich im Laboratorium benutzt und geht meistens vom Ammoniumnitrit aus, das sich in konzentrierter wässriger Lösung beim gelinden Erhitzen nach folgender Gleichung in Stickstoff und Wasser zersetzt:

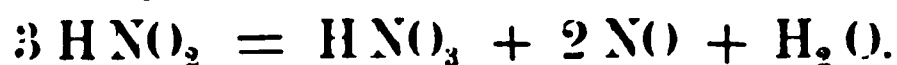


Der Vorgang verläuft exothermisch, d. h. unter Wärmeentwicklung; es ist also Vorsicht beim Erhitzen am Platze.

An Stelle des leicht zersetzlichen Ammoniumnitrits wendet man fast stets irgend ein beständiges anderes Ammoniumsalz, am besten das Sulfat, an und vermengt dieses mit Natriumnitrit:



Die Zersetzung des Ammoniumnitrits verläuft außer im Sinne der oben gegebenen Gleichung auch stets in geringem Umfange folgendermaßen:



Die aus diesem Vorgange resultierende Stickoxydentwicklung, die als Folge einer Selbstoxydation der salpetrigen Säure aufgefaßt werden kann, bleibt nie ganz aus, weil stets eine gewisse Menge Wasserstoffionen in der Lösung vorhanden sein muß, damit die Umsetzung des Nitrits in Wasser und Stickstoff erfolgen kann. Denn nur in saurer Lösung vollzieht sich der Vorgang mit meßbarer Geschwindigkeit.¹⁾

Um die Bildung von Stickoxyd möglichst einzuschränken, erhitzt man am besten nach *G. v. Knorre*²⁾ eine Lösung von 1 Teil Natriumnitrit, 1 bis 2 Teilen Ammoniumsulfat und 1 Teil gelbem Kaliumchromat (K_2CrO_4) in ca. 7 cm^3 Wasser. Ein Überschuß von Ammoniumsalz erhöht ebenso wie freie Säure die Reaktionsgeschwindigkeit, Ammoniak vermindert sie.³⁾

A. Stock und *C. Nielsen*⁴⁾ gewannen Stickstoff durch Erhitzen einer Lösung von 185 g Natriumnitrit, 185 g Ammoniumchlorid und 95 g Kaliumbichromat in 900 cm^3 Wasser. Die Mischung ergab 80 l Gas, das in Gasometern (siehe den II. Abschnitt dieses Kapitels) aufgefangen und vor dem Gebrauch gereinigt wurde.

Einen sicher von Stickoxyden freien Stickstoff erhält man nur, wenn man das so dargestellte Gas entweder einem Oxydationsmittel aussetzt, welches das Stickoxyd in Salpetersäure verwandelt, oder einem Reduktionsmittel, das es in Stickstoff und Sauerstoff zerlegt und den letzteren

¹⁾ *A. A. Blanchard*, Über die Zersetzung des Ammoniumnitrits. Zeitschr. f. physikalische Chem. Bd. 41. S. 681 (1902).

²⁾ Über die Darstellung von Stickstoff aus Ammoniumnitrit. Die chem. Industrie. Bd. 25. S. 531 u. 550 (1902); Chem. Zentralbl. 1903. I. S. 125. — Vgl. auch *P. Erers*, Die Spitzenentladung in ein- und zweiatomigen Gasen. Annal. d. Physik. [4.] Bd. 17. S. 781 (1905).

³⁾ *K. Arndt*, Über die Zersetzungsgeschwindigkeit des Ammoniumnitrits. Zeitschr. f. physikal. Chem. Bd. 39. S. 64 (1901).

⁴⁾ Über Mischungen von flüssigem Sauerstoff und Stickstoff. Ber. d. Deutschen chem. Ges. 39. 3394 (1906).

bindet, oder wenn man einen Waschprozeß mittelst angesäuerter Ferrosalzlösung, die Stickoxyd zu absorbieren vermag, vornimmt.

Als Oxydationsmittel dient nach *v. Knorre* am besten eine Mischung von 5 Vol. gesättigter Kaliumdichromatlösung mit 1 Vol. konzentrierter Schwefelsäure, womit eine Waschflasche beschickt wird; eine schwefelsaure Kaliumpermanganatlösung oxydiert Stickoxyd zwar ebenfalls zu Salpetersäure, entwickelt aber etwas Sauerstoff.

Als Reduktionsmittel wendet man erhitztes metallisches Kupfer an, entweder in Form von Spänen oder als spiralig aufgerolltes Drahtnetz.

Wäscht man das Gas mit gesättigter saurer Ferrosulfatlösung, so ist zu beachten, daß das Stickoxyd nur sehr locker gebunden ist und z. B. schon durch Schütteln wieder frei gemacht wird.

Eine neuere Methode¹⁾, reinen Stickstoff im Laboratorium darzustellen, benutzt die folgende Wechselwirkung zwischen Stickoxyd und Ammoniak: $6 \text{ NO} + 4 \text{ NH}_3 = 5 \text{ N}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O}$.

Man läßt Salpetersäure (ungefähr vom spezifischen Gewicht 1.2) auf Kupferspäne auftropfen, leitet den so erzeugten regelmäßigen Strom von Stickoxyd (siehe dieses) durch eine Waschflasche mit konzentriertem Ammoniak (mindestens vom spezifischen Gewicht 0.92) und dann durch ein Rohr aus schwer schmelzbarem Glase, das zwei je 4 Zoll lange, als Katalysatoren wirkende Kupferspiralen oder eine 2 Zoll lange Schicht von platinierter Asbest enthält und in einem Verbrennungsofen möglichst hoch erhitzt wird. Einfacher erhält man das Stickoxyd im *Kippschen* Apparat (vgl. weiter unten).

Chlor.

Chlor befindet sich in verflüssigtem Zustande im Handel. Es hat bei 20° eine Tension von 6.6 Atmosphären, kann aber kurze Zeit an der Luft als gelbe bis gelborange Flüssigkeit aufbewahrt werden, wenn sich der flüssige Anteil durch teilweise Verdunstung bis unter den Siedepunkt bei Atmosphärendruck (—33.6°) abgekühlt hat (vgl. die Tabelle S. 217). Bei —102° wird Chlor fest. Die Eigenschaften und die physikalischen Konstanten des flüssigen Chlors sind von *R. Knietsch*²⁾ untersucht worden. Ein Volumen des verflüssigten Elementes ergibt 463 Volumina Gas.

Auf Eisen wirkt flüssiges Chlor erst bei 90° und darüber ein, leicht auch nur dann, wenn es nicht absolut trocken ist. Die Gegenwart von Wasser ist in eisernen Chlorflaschen sorgfältig zu vermeiden (vgl. unten).

Der Probedruck, auf den die Chlorbomben alle 2 Jahre amtlich geprüft werden, beträgt 22 Atm. und wird in vorschriftsmäßig gefüllten Behältern bei 68.8° erreicht.

¹⁾ *G. P. Baxter* und *Ch. H. Hickey*, Reiner Stickstoff aus Stickoxydul oder Stickoxyd und Ammoniak. *Americ. Chem. Journ.* Vol. 33. p. 300 (1905); *Chem. Zentralbl.* 1905. I. S. 1299.

²⁾ Über die Eigenschaften des flüssigen Chlors. *Liebigs Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. 259. S. 100 (1890).

Bei der Entnahme von Chlor, das aus den aufrecht stehenden Zylindern in Gasform zu erhalten ist, erniedrigt sich die Temperatur in der Bombe häufig so stark, daß diese äußerlich bereift und die Gasentwicklung gehemmt oder ganz unterbrochen wird. In diesem Falle ist es notwendig, die Bombe durch Auflegen heißer Tücher oder durch Übergießen mit heißem Wasser wieder auf die normale Temperatur zu bringen.

Es ist darauf zu achten, daß keine Flüssigkeit, z. B. nichts vom Inhalt einer vorgelegten Waschflasche, in die Bombe zurücksteigen kann; man schaltet am besten zwischen diese und das Arbeitsgefäß eine leere Flasche ein, in der sich etwa zurücksteigende Flüssigkeit sammeln kann. Ebenso ist zu vermeiden, daß Luft in die fast geleerte Bombe dringt, da hierdurch deren Zerstörung stark beschleunigt wird.

Die Entwicklung von Chlorgas im Laboratorium geschieht fast ausschließlich durch Oxydation von Salzsäure. Als Oxydationsmittel können u. a. Salpetersäure, Braunstein, Chlorkalk, Kaliumdichromat oder Kaliumpermanganat dienen.

Die Chlordarstellung mittelst Braunsteins kann entweder so erfolgen, daß man 1 Teil Braunstein mit ca. 4 Teilen käuflicher konzentrierter Salzsäure gelinde erwärmt, oder aber in der Weise, daß man 2 Teile Braunstein, 3 Teile Kochsalz und 9 Teile einer Mischung von 5 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und 4 Teilen Wasser erwärmt; im zweiten Falle wird also die Salzsäure erst im Reaktionsgemisch selbst dargestellt.

Meistens bedient man sich aber der Einfachheit halber der Methode, fertige Salzsäure und etwa haselnußgroße Stücke Braunstein zusammen zu erwärmen. Von Zwischenprodukten abgesehen, verläuft der Vorgang nach folgender Gleichung: $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} = \text{MnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$.

Die Apparatur ist ungefähr die gleiche, wie sie weiter unten Fig. 415 darstellt. Über das Einfüllen der schweren Braunsteinstücke in den dünnwandigen Kolben siehe oben (S. 222).

Das so entwickelte Chlor ist gewöhnlich durch Luft, Kohlendioxyd, Salzsäure, Wasserdampf und vielleicht auch durch Chloroxyde verunreinigt. Luft und Kohlendioxyd stammen zum großen Teil aus dem Braunstein. Um diesen von eingeschlossener Luft und von Karbonaten zu befreien, behandelt man ihn vor dem Gebrauch mit verdünnter Salpetersäure¹⁾ oder kocht ihn mit Salzsäure aus²⁾ und wäscht dann mit Wasser nach. Der größte Teil der Salzsäure läßt sich aus dem entwickelten Chlor dadurch entfernen, daß man dieses zunächst durch mehrere Waschflaschen mit destilliertem Wasser und dann durch eine konzentrierte Lösung von Kaliumpermanganat³⁾, das die noch anwesende Salzsäure zu Chlor

¹⁾ *F. P. Treadwell und W. A. K. Christie, Zur Analyse von elektrolytischem Chlor. Zeitschr. f. angew. Chem. Bd. 18. S. 1930 (1905).*

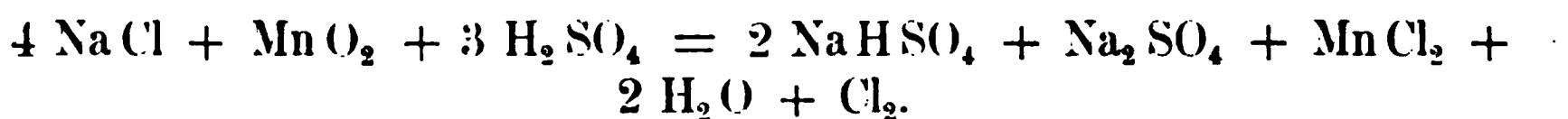
²⁾ *J. A. Harker, Über den Umsatz von Wasserstoff mit Chlor und Sauerstoff. Zeitschr. f. physikal. Chem. Bd. 9. S. 673 (1892).*

³⁾ *W. Hampe, Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Bergakademie zu Claustal. Chem.-Ztg. Bd. 14. S. 1777 (1890).*

oxydiert, leitet. Die Lösung scheidet allmählich Mangandioxydhydrat ab; sie ist brauchbar, bis sie entfärbt ist. Um auch die letzten Spuren Salzsäure zu entfernen, leitet man das Chlorgas durch eine Schicht von 50° heißem Braunstein.¹⁾ Um das Gas schließlich zu trocknen, läßt man es Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure oder Röhren mit geschmolzenem Chlorcalcium passieren. Zur Entfernung eventuell gebildeter Oxyde des Chlors kann man das Gas vorher noch durch eine 30 cm lange, mit Asbest beschickte rotglühende Röhre aus schwer schmelzbarem Glase leiten.²⁾

Ein sehr reines Chlor mit höchstens 0.2% Verunreinigung erhält man, wenn man zunächst das — unter 9° und im Dunkeln haltbare — feste Chlorhydrat: $\text{Cl}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ darstellt und hieraus durch entsprechende Temperaturerhöhung Chlor entwickelt.³⁾

Die Chlordarstellung aus Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure verläuft im wesentlichen nach folgender Gleichung:



Das Gemisch entwickelt schon bei gelindem Erwärmen einen sehr regelmäßigen Gasstrom fast wasserfreien Chlors, ohne daß erhebliches Aufschäumen stattfindet.⁴⁾ Im übrigen ist die praktische Ausführung der Methode und die Reinigung des entwickelten Gases dieselbe, wie bei der Verwendung fertiger Salzsäure.

Ein bequemes Verfahren, Chlor zu entwickeln, nämlich bei gewöhnlicher Temperatur aus Chlorkalk in *Kippschen* Apparaten, schlug *Cl. Winkler*⁵⁾ vor: Chlorkalk wird mit gebranntem Gips zu würfelförmigen Stücken geformt, die dann mit einer Mischung von Salzsäure (spezifisches Gewicht 1.124) und dem gleichen Volumen Wasser zur Reaktion gebracht werden.

*Joh. Thiele*⁶⁾ verbesserte diese Methode, die eine erhebliche Bereicherung der Laboratoriumstechnik bedeutet, dadurch wesentlich, daß er den Chlorkalk ohne Anwendung von Gips einfach durch Zusammenpressen mittelst einer Schraubenpresse in Würfel formte. Aus einem mit 365 g Chlorkalk von 34.6% beschickten *Kippschen* Apparat erhält man so 181 g Chlor, also 32% statt der vorhandenen 34.6%, mithin 92% der Theorie.

¹⁾ *H. Moissan* und *Binet du Jassoneix*, Untersuchungen über die Dichte d. Chlors. *Comptes rendus de l'Acad. des sciences de Paris*. T. 137. pag. 1198 (1903).

²⁾ *Treadwell* und *Christie*, l. c.

³⁾ *Harker*, l. c.

⁴⁾ Vgl. *P. Klason*, Über die Darstellung von Chlorgas in den chemischen Laboratorien. *Ber. d. Deutschen chem. Ges.* Jg. 23. S. 330 (1890).

⁵⁾ Bequeme Methode zur Entwicklung von Chlorgas aus Chlorkalk unter Anwendung des *Kippschen* Apparates. *Ber. d. Deutschen chem. Ges.* Jg. 20. S. 184 (1887).

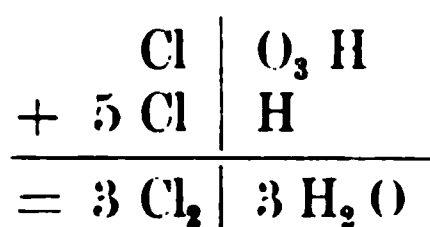
⁶⁾ Zur Entwicklung von Gasen aus *Kippschen* und ähnlichen Apparaten. 1. Entwicklung von Chlor aus dem *Kippschen* Apparat. *Liebigs Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. 253. S. 239 (1889).

Auch *B. Merk*¹⁾ empfahl die Methode, Chlor aus Chlorkalk darzustellen, als bequem und gefahrlos.

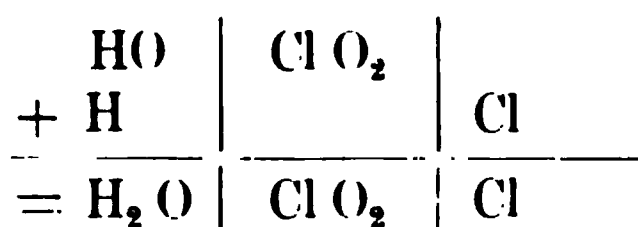
Auf diesem Wege gewonnen, enthält das Chlor aber geringe Mengen Sauerstoff und ferner, da im Chlorkalk des Handels gewöhnlich kohlensaurer Kalk vorhanden ist, häufig Kohlendioxyd. Ein luft- und sauerstofffreies Chlor wird von Natron- oder Kalilauge vollständig — unter Bildung von Hypochlorit und weniger Prozente Chlorat — absorbiert:



Chlor aus Salzsäure und Kalium- oder Natriumchlorat²⁾ darzustellen empfiehlt sich nicht, da die Reaktion außer zur Bildung von Chlor (Schema I) leicht auch zur Entstehung explosiver Chloroxyde (Schema II) führen kann³⁾:



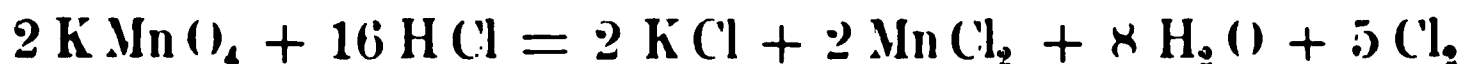
I.



II.

Ein ausgezeichnetes Verfahren, reines (sauerstoff- und chloroxyd-freies) Chlor in genau bestimmten Mengen zu bereiten, besteht darin, daß man Salzsäure mit Kaliumpermanganat oder Kaliumbichromat oxydiert.⁴⁾ Diese Salze stehen leicht in reiner Form zur Verfügung, während man den Wirkungswert von käuflichem Braunstein oder Chlorkalk erst analytisch bestimmen muß.

Am besten wendet man festes, kristallisiertes Kaliumpermanganat an, auf das man mittelst eines unten umgebogenen Tropftrichters Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.17 auftropfen läßt. Um die dem aktiven Sauerstoff im Permanganat äquivalente Menge Chlor vollständig zu entwickeln, ist ein Überschuß an Säure notwendig. Zweckmäßig wendet man auf 1 Mol. Permanganat 10 Mol. Säure an, statt 8, wie es der Reaktionsgleichung:



entspricht, d. h. auf je 10 g Permanganat 60–65 cm³ Salzsäure ($d = 1.17$), woraus sich theoretisch 11.2 g Chlor entwickeln lassen.

Die Chlorbildung erfolgt anfangs in der Kälte; es scheidet sich Braunstein ab, und die zugetropfte Flüssigkeit erwärmt sich etwas. Später muß

¹⁾ Darstellung von Chlor. Pharm.-Ztg. Bd. 48. S. 894 (1903). — Vgl. auch *P. Klason*, l. c. S. 335.

²⁾ *C. Gräbe*, Über Darstellung von Chlor aus Natriumchlorat und über Gewinnung von Phosphortrichlorid. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 34. S. 645 (1901).

³⁾ *B. Merk*, l. c.

⁴⁾ Vgl. *C. Gräbe*, Über Darstellung von Chlor mittelst übermangansaurer Salze. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 35. S. 43 (1902). — Vgl. auch: Die beste Methode zur Darstellung des Chlors in den Laboratorien. Pharm.-Ztg. Bd. 48. S. 834 (1903) und: *E. Wedekind* und *S. J. Lewis*, Mittels Kaliumpermanganat dargestelltes Chlor. Sitzg. d. Chem. Society vom 18. Febr. 1909; siehe Chem.-Zeitg. 33. 276 (1909).

man die Reaktion durch Erwärmen zu Ende führen; man beginnt damit, um keine Unterbrechung des Gasstromes eintreten zu lassen, wenn die Hälfte der erforderlichen Salzsäure zugegeben ist. Die letzten Mengen Chlor kann man aus dem Gasentwicklungsgefäß durch Zuleiten von Kohlendioxyd durch den Tropftrichter verdrängen; auf diese Weise läßt sich also Chlor ebenso leicht wie Brom in genau abzumessenden Mengen in Reaktion bringen.

Wie Kaliumpermanganat wirkt auch Kaliumdichromat:



Vollkommen reines Chlor läßt sich schließlich auch elektrolytisch, z. B. durch Elektrolyse konzentrierter Salzsäure ¹⁾, in leicht bestimmbareren Mengen gewinnen. Das elektrochemische Äquivalent des Chlors beträgt 1.324 g pro Ampère und Stunde.

Um Chlor in Einschlußröhren zu entwickeln, beschickt man diese mit der Substanz, mit Braunstein und mit rauchender Salzsäure, schmilzt zu und mischt vor dem Erhitzen innig durch Schütteln. ²⁾ Um genau bestimmte Mengen Chlor zur Wirkung zu bringen, benutzt man jedoch aus den oben angeführten Gründen besser Kaliumdichromat an Stelle von Braunstein.

b) Darstellung anorganischer gasförmiger Verbindungen.

Schwefelwasserstoff.

Um auf die gewöhnliche Art im Laboratorium Schwefelwasserstoff herzustellen, nämlich durch Einwirkung eines Gemisches von 2 Volumina roher Salzsäure und 1 Volumen Wasser auf Schwefeleisen, bedient man sich meistens des *Kippschen* oder eines ähnlichen Apparates. Für größere Laboratorien empfiehlt sich weit mehr die von *W. Ostwald* ³⁾ und gleichzeitig fast genau ebenso von *F. W. Küster* ⁴⁾ angegebene Apparatur (Fig. 413), die sich dadurch auszeichnet, daß die Säure vollständig ausgenutzt wird, und daß niemals eine Vermischung der unverbrauchten Säure mit dem entstandenen Eisensalz eintreten kann.

Die Flasche *A* (vgl. die Abbildung) wird mit der Säure, *C* mit Schwefeleisen, *D* und *E* mit destilliertem Wasser beschickt; ist der Hahn zwischen *C* und *D* geöffnet, so fließt die Säure aus *A* nach *B*, bis sie schließlich

¹⁾ Vgl. z. B.: *A. E. Roscoe*, Über das Verhalten des Chlors bei der Absorption in Wasser. *Liebigs Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. 95. S. 357 (1855).

²⁾ Vgl. z. B.: *Th. Zincke* und *Thom. Cooksey*, Über Tetrachlor- α -diketohydronaphtalin und dessen Spaltungsprodukte. . . . *Liebigs Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. 255. S. 370 (1889).

³⁾ Einige Laboratoriumsapparate. *Zeitschr. f. analyt. Chem.* Bd. 31. S. 184 (1892).

⁴⁾ Schwefelwasserstoffentwicklungsapparat. *Journ. f. prakt. Chem.* Bd. 48. S. 595 (1893); vgl. auch *F. W. Küster*, Über Gasentwicklungsapparate, insbesondere Schwefelwasserstoffentwicklungsapparate. *Chem.-Ztg.* Bd. 29. S. 158 (1905); *Chem. Zentralbl.* 1905. I. S. 977. — Vgl. auch *A. W. Browne* und *M. F. Mehling*, Ein modifizierter Schwefelwasserstoffapparat. *Journ. Americ. Chem. Soc.* Vol. 28. p. 838 (1906); *Chem. Zentralblatt.* 1906. II. S. 738.

wird; man verteilt das gröblich zerkleinerte, lufttrockene Jod schichtweise zwischen Glaswolle, mit der ein 30—40 cm langes, ziemlich enges Glasrohr locker gefüllt wird; mitgerissener Joddampf wird im Waschwasser als Jodwasserstoffsäure zurückgehalten. 2—3 g Jod genügen vollständig, um einem selbst tagelang andauernden Strom Schwefelwasserstoff, der aus den gewöhnlichen arsenhaltigen Materialien entwickelt worden ist, mit voller Sicherheit jede Spur von Arsenwasserstoff zu entziehen.

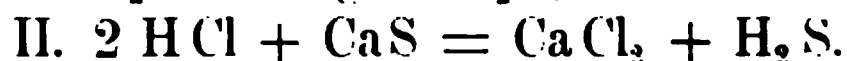
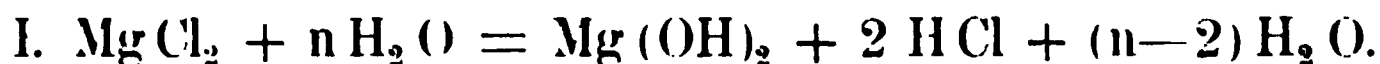
Nach *W. Hampe*¹⁾ genügt es schon zu demselben Zweck, wenn man den Schwefelwasserstoff 2- 3 Vorlagen mit Soda oder Schwefelnatrium passieren läßt.²⁾

Um ohne komplizierte Waschprozesse reines Schwefelwasserstoffgas zu erhalten, bedient man sich an Stelle des Schwefeleisens anderer Sulfide; von solchen wurden hauptsächlich Antimontrisulfid, Natriumsulfid, Calciumsulfid und Calciumsulphydrat vorgeschlagen.

Um aus Schwefelantimon Schwefelwasserstoff zu entwickeln, muß man das Sulfid mit konzentrierter Salzsäure erhitzen. Die dazu nötige Apparatur ist weiter unten abgebildet (Fig. 415).

Schon bei gewöhnlicher Temperatur läßt sich reiner Schwefelwasserstoff darstellen³⁾, wenn man arsenfreies kristallisiertes Schwefelnatrium in einer mit Trichterröhre und Gasableitungsrohr versehenen *Woulffschen* Flasche löst und verdünnte Schwefelsäure (1:10), die die Prüfung im *Marshschen* Apparate bestanden hat, dazu tropfen läßt. Das entweichende Gas leitet man durch Waschflaschen mit reinem Wasser oder Soda-lösung.³⁾

Ebenfalls völlig reinen Schwefelwasserstoff erhält man⁴⁾, wenn man in einem Kolben mit Sicherheitsrohr 1 Teil Schwefelcalcium und 2 Teile kristallisiertes Magnesiumchlorid mit Wasser zu einem dünnen Brei anrührt und erwärmt. Es vollziehen sich dann die folgenden zwei Reaktionen:



Da der Prozeß I nur in der Wärme vor sich geht, hört die Gasentwicklung sofort auf, sobald die Flamme entfernt wird. Calciumsulfidwürfel (mit Gips oder dergl. gemengt) zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff im *Kippschen* Apparat befinden sich im Handel.

¹⁾ Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Bergakademie zu Claustal. Chem.-Ztg. Bd. 14. S. 1777 (1890).

²⁾ Vgl. auch *A. Gautier*, Reinigung des Schwefelwasserstoffs für den Arsennachweis. Bull. Soc. Chim. de Paris. [3.] T. 29. p. 867 (1903); Chem. Zentralbl. 1903. II. S. 850.

³⁾ *W. Hampe*, Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Bergakademie zu Claustal. Chem.-Ztg. Bd. 14. S. 1777 (1890).

⁴⁾ *J. Habermann*, Neue Methode zur Darstellung von völlig reinem Schwefelwasserstoff. Verh. d. naturwissensch. Vereins zu Brünn. Chem.-Ztg. Bd. 13. Rep. 314 (1889); Chem. Zentralbl. 1890. I. 82.

Auf die von *J. R. Michler*¹⁾ und von *F. R. L. Wilson*²⁾ angegebenen Methoden zur Darstellung reinen Schwefelwasserstoffes im Laboratorium kann ich hier nicht näher eingehen.

Schwefeldioxyd (schweflige Säure).

Verflüssigtes Schwefeldioxyd³⁾ ist in eisernen Flaschen oder in Stahlbomben im Handel. Von den käuflichen verflüssigten Gasen hat Schwefeldioxyd bei gewöhnlicher Temperatur die geringste Tension und bei gewöhnlichem Druck den höchsten Siedepunkt (vgl. die Tabelle, S. 217). Infolgedessen läßt sich „Schweflige Säure“ an der freien Luft längere Zeit als Flüssigkeit aufbewahren: die Unterkühlung unter den Siedepunkt durch teilweise Verdampfung findet leicht statt. Auch genügt zum dauernden Aufbewahren kleiner Mengen flüssigen Schwefeldioxyds eine gewöhnliche Champagnerflasche, auf der man mittels Stopfens und einer Ligatur aus Eisendraht ein eisernes Ventil gasdicht aufsetzt.

Die Brauchbarkeit des Schwefeldioxyds als Lösungsmittel für eine große Anzahl anorganischer und organischer Körper hat *P. Walden*⁴⁾ untersucht.

Durch rasches Verdunsten läßt sich das verflüssigte Gas bis auf -76° , d. h. bis auf seinen Erstarrungspunkt, abkühlen.

Schwefeldioxydbomben erreichen bei vorschriftsmäßiger Füllung den Probedruck von 12 Atmosphären bei ca. 65° , so daß sie nicht über diese Temperatur, bei der der Behälter vollständig mit Flüssigkeit angefüllt ist, erhitzt werden dürfen.

Um im Laboratorium gasförmiges Schwefeldioxyd zu entwickeln, zersetzt man entweder festes Calciumsulfit oder bequemer die käufliche wässrige Natriumbisulfitlösung durch Säuren.

Zur Ausführung der ersteren Methode⁵⁾ beschickt man einen *Kipp*-schen Apparat mit einem zu Würfeln verarbeiteten Gemisch von 3 Teilen Calciumsulfit und 1 Teil Gips und mit roher konzentrierter Schwefelsäure. 0,5 kg dieser Würfel ergeben einen ca. 30 Stunden andauernden konstanten Gasstrom, der jederzeit abgestellt werden kann. Im Handel befinden sich auch „Würfel zur Entwicklung von Schwefeldioxyd“, die im *Kipp*-schen Apparat das Gas bei der Berührung mit 20%iger Salzsäure entwickeln.

¹⁾ Neue Darstellungsweise chemisch reinen Schwefelwasserstoffgases für Laboratoriumszwecke. Chem.-Ztg. Bd. 21. S. 659 (1897).

²⁾ Eine neue Laboratoriumsmethode zur Darstellung von Schwefelwasserstoff. Proceedings Chem. Soc. Vol. 22. p. 312 (1907); Chem. Zentralbl. 1907. I. S. 1093.

³⁾ Siehe *A. Harpf*, Flüssiges Schwefeldioxyd, Darstellung, Eigenschaften u. Versendung desselben. Verlag Enke. Stuttgart 1900.

⁴⁾ Über ein neues anorganisches ionisierendes Lösungsmittel. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 32. S. 2862 (1899). — *P. Walden* und *M. Centnerszwer*, Flüssiges Schwefeldioxyd als Lösungsmittel. Bull. Acad. St. Pétersb. [5.] T. 15. p. 17; Chem. Zentralbl. 1902. I. S. 343.

⁵⁾ *G. Neumann*, Über die Entwicklung von schwefliger Säure und Sauerstoff mit Hilfe des *Kipp*-schen Apparates. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 20. S. 1584 (1887).

Gebräuchlicher ist im allgemeinen die Darstellung von Schwefeldioxyd aus Bisulfitlauge. Man füllt diese z. B. in einen Saugkolben oder in den Apparat, den Fig. 414 (S. 255) darstellt, und läßt durch einen Tropftrichter eine erkaltete Mischung gleicher Volumenteile konzentrierter Schwefelsäure und Wasser hinzutropfen. Um eine gleichmäßige Durchmischung der Flüssigkeiten zu bewirken, schüttelt man das Entwicklungsgefäß öfters um. Das entweichende Gas wird mit Wasser gewaschen und mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.

Für einen größeren Laboratoriumsbetrieb haben *F. W. Küster* und *F. Abegg*¹⁾ einen praktischen Apparat zur Schwefeldioxydentwicklung aus Sulfitlauge und Schwefelsäure angegeben.

Das Gas wird mit wenig Wasser oder mit konzentrierter Bisulfitlauge gewaschen und kann mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet werden.

Häufig verwendet man das Gas in Form seiner wässerigen Lösung. Diese enthält jedoch stets — auch beim Einleiten des Schwefeldioxyds in frisch abgekochtes, also vom gelösten Luftsauerstoff befreites Wasser — etwas Schwefelsäure. Um eine völlig schwefelsäurefreie Lösung von Schwefeldioxyd zu erhalten, muß man das Gas in siedendes Wasser einleiten, die Flasche während des Einleitens mit siedendem Wasser vollfüllen und alsbald verschließen.²⁾

Chlorwasserstoff.

Die Entwicklung gasförmiger Salzsäure geschieht durch die Einwirkung von Schwefelsäure entweder auf Chloride (Kochsalz, Salmiak, Carnallit) oder auf konzentrierte wässrige Salzsäure.

In einem geräumigen Kolben, der mit Sicherheitsrohr und Gasableitungsrohr versehen ist, werden 300 g Kochsalz mit einem erkalteten Gemisch von 30 cm³ konzentrierter Schwefelsäure und 9 cm³ Wasser übergossen. Beim gelinden Erwärmen entwickelt sich ein regelmäßiger Strom von Salzsäure.

Noch bequemer ist es, wenn man einen *Kippschen* Apparat mit möglichst großen Stücken von geschmolzenem (und ev. vorher durch Sublimation gereinigtem) Salmiak und mit konzentrierter Schwefelsäure beschickt.³⁾ *L. L. de Koninck*⁴⁾, *R. Wollny*⁵⁾ und *A. Gwiggner*⁶⁾ gaben speziell für diese Methode der Salzsäureentwicklung geeignete Apparate an. Der auch *Nordblad* zugeschriebene¹⁾ Apparat nach *de Koninck* ist in Fig. 307 (S. 146) dargestellt.

¹⁾ Chlorwasserstoffentwicklungsapparat. Zeitschr. f. chem. Apparatenkunde. Bd. 1. S. 89 (1905); Chem. Zentralbl. 1906. I. S. 885.

²⁾ *L. L. Hôte*, Herstellung von schwefliger Säure als Reagenz. Ann. Chim. anal. appl. T. 9, p. 305 (1904); Chem. Zentralbl. 1904. II. S. 844.

³⁾ Vgl. z. B.: *L. F. Nilson* und *O. Petterson*, Über ein neues mit exakter Temperaturbestimmung verbundenes Verfahren zur Feststellung der Dampfdichte flüchtiger Körper. Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 33. S. 14 (1886).

⁴⁾ Darstellung von Salzsäure. Zeitschr. f. analyt. Chem., Bd. 19. S. 467 (1880).

⁵⁾ Über analytische Operationen und Apparate. II. Ebenda. Bd. 24. S. 215 (1885).

⁶⁾ Apparat zum Entwickeln von trockenem Salzsäuregas. Zeitschr. f. angew. Chemie. Bd. 13. S. 1308 (1900).

wenig Wasser, ev. getrocknet wird es mit konzentrierter Schwefelsäure und dann mit Phosphorpentoxyd.

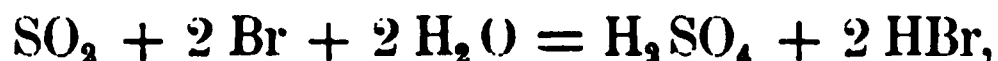
Gasförmige Salzsäure ist außerordentlich hygroskopisch; ist das Reaktionsgemisch, in das man das Gas einleitet, gegen Feuchtigkeit empfindlich, so setzt man auf das Reaktionsgefäß ein nach abwärts geneigtes Chlorkalciumrohr auf und läßt die überschüssigen Dämpfe durch dieses entweichen. Am bequemsten verwendet man einen Fraktionierkolben, wie ihn die Fig. 414 zeigt, setzt aber das Gaseinleitungsrohr mit Hilfe eines durchbohrten Stopfens luftdicht auf und verbindet das Ansatzrohr des Destillationskolbens mit einem Chlorkalciumrohr.

Das so dargestellte Salzsäuregas kann arsenhaltig sein, wenn die angewandten Säuren Arsen enthielten.¹⁾ Ferner können Chlor und Eisenchlorid, womit die Salzsäure des Handels oft verunreinigt ist, vorhanden sein. *Ad. Vandenberghe*²⁾ schlug daher vor, der rauchenden Salzsäure etwas schwefelsaures Eisenoxydul zuzusetzen; dieses nimmt das Chlor auf und reduziert gleichzeitig das Eisenchlorid.

Über die Salzsäureentwicklungsapparate nach *Joh. Thiele* (Fig. 408. S. 229) und nach *F. W. Küster* und *F. Abegg* (S. 254) siehe oben.

Bromwasserstoff.

Dieses Gas läßt sich wegen seiner leichten Zersetzlichkeit und wegen der oxydierenden Wirkung starker Schwefelsäure nicht ohne weiteres aus Bromiden und Schwefelsäure entwickeln; es bilden sich hierbei stets neben dem Bromwasserstoff auch Brom und Schwefeldioxyd. Dieser sekundäre Vorgang wird nach *E. Léger*³⁾ stark eingeschränkt, wenn man Bromkalium in einer tubulierten Retorte auf 100° im Wasserbade erhitzt und dann konzentrierte Schwefelsäure zutropfen läßt. Da unter diesen Bedingungen der gebildete Bromwasserstoff infolge seiner Flüchtigkeit der Einwirkung der Schwefelsäure sogleich entzogen wird, tritt nur eine geringe Oxydation ein. Eine Waschflasche mit gesättigter wässriger Bromlösung absorbiert das entstandene Schwefeldioxyd:



und eine zweite Waschflasche, die mit gesättigter Bromwasserstofflösung und zugleich mit rotem Phosphor beschickt ist, bindet das Brom.

Auch aus der käuflichen wässrigen Lösung von Bromwasserstoff läßt sich mittelst wasserentziehender Mittel das Gas entbinden. Entweder erwärmt man die 48%ige wässrige Säure mit wasserfreiem Calcium-

¹⁾ *R. Fresenius*, Über die Darstellung „reiner Salzsäure“ nach der Methode von *A. W. Hoffmann*. Zeitschr. f. analyt. Chemie. Bd. 9. S. 64 (1870).

²⁾ Methoden zur Darstellung von Halogenwasserstoffsäuren (HCl, HBr, HI) im gasförmigen Zustande für Laboratoriumszwecke. Maandbl. naturw. Bd. 22. S. 35 (1898); Chem. Zentralbl. 1898. I. S. 916.

³⁾ Darstellung von Bromwasserstoff. Comptes rendus de l'Acad. des sciences de Paris. T. 115. p. 946 (1892).

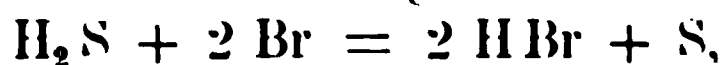
bromid¹⁾, oder man läßt die konzentrierte wässerige Säure aus einem Tropftrichter auf Phosphorpentoxyd tropfen, das sich in einem Kolben befindet.²⁾ Phosphorpentoxyd kann auch als Trockenmittel für das entwickelte Gas dienen.

Meistens geht man zur Darstellung von gasförmigem Bromwasserstoff von Brom aus und führt dieses entweder mittelst elementaren Wasserstoffs oder mittelst anorganischer Reduktionsmittel (Phosphor und Wasser, Schwefelwasserstoff, Natriumsulfit oder schweflige Säure, Jodwasserstoff usw.) oder endlich mittelst organischer Substanzen in Bromwasserstoff über.

Schlämmt man z. B. 1 Teil roten Phosphor in 2 Teilen Wasser auf und läßt 10 Teile Brom unter Umschütteln zutropfen, so entwickelt sich ein regelmäßiger Gasstrom von Bromwasserstoff. Bei diesem Prozeß, der sich aus zwei „gekoppelten Vorgängen“³⁾ zusammensetzt, erfolgt eine Teilung der Elemente des Wassers, dessen Sauerstoff sich mit dem Phosphor, dessen Wasserstoff mit dem Brom vereinigt.

Nach *M. Fileti* und *F. Crosa*⁴⁾ empfiehlt es sich, zu dem Gemisch von 1 Teil rotem Phosphor und 2 Teilen Wasser noch so viel Sand hinzuzufügen, daß ein dicker Brei entsteht. Der beim Zutropfen von 10 Teilen Brom aus einem Tropftrichter entstehende, sehr gleichmäßige Gasstrom wird durch einen Trockenturm mit Asbest, der innig mit rotem Phosphor gemischt und mit konzentrierter wässeriger Bromwasserstoffsäure befeuchtet ist, hindurchgeleitet, um den mitgerissenen Bromdampf zu absorbieren.

Nach *A. Naumann*⁵⁾ läßt sich ein stetiger Strom von Bromwasserstoffgas erhalten, wenn man Schwefelwasserstoff in eine wässerige Bromlösung einleitet. Am besten entwickelt man nach *A. Recoura*⁶⁾ Schwefelwasserstoff aus einem kontinuierlich wirkenden Apparat und läßt das Gas durch Brom streichen, das sich in einem hohen und engen Gefäß befindet und mit Wasser überschichtet ist. Sobald sich das letztere mit Bromwasserstoff gesättigt hat, entweicht das gewünschte Gas in einem regelmäßigen, beliebig regulierbaren Gasstrom, ohne daß eine besondere Überwachung notwendig wäre. Der austretende Bromwasserstoff passiert eine Lösung von Bromkalium, worin roter Phosphor suspendiert ist, und ist dann vollkommen rein. Nach *G. Korndörfer*⁷⁾ verläuft die Reaktion nur bei Gegenwart größerer Mengen von Wasser in dem gewünschten Sinne:



¹⁾ *W. Feit* und *K. Kubierschky*, Über die Darstellung von Bromwasserstoffsäure aus Bromkalium und Schwefelsäure. Chem.-Ztg. Bd. 15. S. 444 (1891).

²⁾ *Ad. Vandenbergh*, l. c.

³⁾ Vgl. *W. Ostwald*, Grundlinien der anorganischen Chemie. 1904. 2. Aufl. S. 213.

⁴⁾ Darstellung von Bromwasserstoffsäure. Gazz. chim. ital. Vol. 21. p. 64 (1891); Chem. Zentralbl. 1891. I. S. 567.

⁵⁾ Verhalten von Brom und Bromschwefel gegen Schwefelwasserstoff. Berichte d. Deutschen chem. Ges. Jg. 9. S. 1574 (1876).

⁶⁾ Darstellung von Bromwasserstoff. Comptes rendus de l'Acad. des sciences de Paris. T. 110. p. 784 (1890).

⁷⁾ Über den Bromschwefel. Arch. d. Pharm. Bd. 242. S. 156 (1904); Chem. Zentralblatt. 1904. I. S. 984.

dagegen vollzieht sich bei wenig Wasser eine Nebenreaktion, die zur Bildung von Bromschwefel: Br_2S_2 führt.

Ganz ähnlich dem soeben beschriebenen Prozeß erhält man nach *E. Léger*¹⁾ einen reichlichen und regelmäßigen Strom von Bromwasserstoff, wenn man Schwefeldioxyd in ein Gemisch gleicher Volumina Brom und gesättigter Bromwasserstofflösung einleitet. Das gleiche Verfahren empfahl *A. Scott*²⁾, indem er darauf hinwies, daß fast alle Präparate von Phosphor arsenhaltig seien. Bei der Darstellung von Bromwasserstoff aus Phosphor bildet sich daher Arsentribromid, das mit überdestilliert.

Es bleiben nun noch die Methoden zu erwähnen, die sich zur Darstellung des Bromwasserstoffes organischer Substanzen bedienen.

Nach *Champion* und *Pellat*³⁾ leitet man Bromdampf durch Paraffin, das auf 185° erhitzt ist, und dann durch ein U-Rohr, das roten Phosphor und feuchte Glasstücke enthält.

Nach *G. Bruylants*⁴⁾ geht bei dieser Methode viel Brom (etwa die Hälfte) verloren. Er empfahl an Stelle von Paraffin die Anwendung von Copaivaöl, ein Kohlenwasserstoff aus der Reihe der Terpene; er erhielt aus 60 g Öl und 180 g Brom 142 g Bromwasserstoff.

*C. Willgerodt*⁵⁾ endlich schlug Benzol oder Toluol zu dem gleichen Zwecke vor. Eine zweifach tubulierte *Woulffs*che Flasche wird zur Hälfte mit Benzol oder Toluol gefüllt und mittelst eines Tropftrichters Brom hinzugefügt. Es entweicht ein ruhiger konstanter Strom von Bromwasserstoff, der in einer zweiten *Woulffs*chen Flasche mittelst Paraffinum liquidum von Benzoldämpfen befreit wird.

Nach *Vandenberghe*⁶⁾ enthält der aus organischen Substanzen gewonnene Bromwasserstoff stets geringe Mengen flüchtiger organischer Verbindungen.

Auf die Synthese des Bromwasserstoffes aus seinen Komponenten kann hier nicht näher eingegangen werden.⁷⁾ Sie führt am sichersten zu völlig reinem Bromwasserstoff.

Jodwasserstoff.

Für die Darstellung dieser Verbindung kommen mutatis mutandis ungefähr die gleichen Methoden in Betracht, wie für die Gewinnung von

¹⁾ Darstellung von Bromwasserstoff. Comptes rendus de l'Acad. des sciences de Paris. T. 115. p. 947 (1892).

²⁾ Die Darstellung reiner Bromwasserstoffsäure. Proceedings Chem. Soc. T. 16. p. 69 (1900); Chem. Zentralbl. 1900. I. S. 844.

³⁾ Nouveau procédé de préparation de l'acide bromhydrique. Comptes rendus de l'Acad. des sciences de Paris. T. 70. p. 620 (1870).

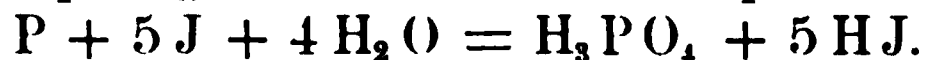
⁴⁾ Über eine neue Darstellungsmethode der Jod- und Bromwasserstoffsäure. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 12. S. 2059 (1879).

⁵⁾ Über Darstellung gasiger und wässriger Bromwasserstoffsäure. 62. Versammlg. Deutscher Naturf. u. Ärzte zu Heidelberg. Chem. Zentralbl. 1889. II. S. 618.

⁶⁾ l. c.

⁷⁾ Vgl. z. B.: *G. S. Newth*, Eine neue Methode zur Darstellung von Bromwasserstoff im Laboratorium. Chem. News. Vol. 64. p. 215 (1891); Chem. Zentralbl. 1892. I.

leicht die Glasröhren verstopft, und kann ferner bei Berührung mit Wasser einen explosionsartigen Zerfall in seine Komponenten erfahren. Aus diesem Grunde schlug *Lothar Meyer* als einfache Abhilfe vor, nicht überschüssigen Phosphor mit Jod, sondern umgekehrt überschüssiges Jod mit Phosphor zusammenzubringen. Denn dann bildet sich durch die oxydierende Wirkung des Jods nicht phosphorige Säure, sondern Phosphorsäure:



Man befeuchtet z. B. 100 Teile Jod mit 10 Teilen Wasser und läßt allmählich einen Brei von 5 Teilen roten Phosphor und 10 Teilen Wasser zufließen. Im Anfange darf dies nur mit großer Vorsicht tropfenweise geschehen, da sonst eine Explosion erfolgen kann.

Steht die käufliche wässerige Jodwasserstoffsäure zur Verfügung, so braucht man diese nur auf Phosphorpentoxyd, wie bei der Bromwasserstoffdarstellung angegeben, tropfen zu lassen, um gasförmigen Jodwasserstoff zu erhalten. Dieser ist im Anfange des Prozesses durch freies Jod verunreinigt; man schaltet daher eine Waschflasche mit einer Lösung von Jodcalcium ein. Getrocknet wird mit Phosphorpentoxyd.¹⁾

Nach *M. Bodenstein*²⁾ liefert eine konzentrierte wässerige Lösung von Jodwasserstoffsäure schon beim bloßen schwachen Erhitzen reichlich reinen Jodwasserstoff.

Wie zur Erzeugung von Bromwasserstoff lassen sich ferner organische Substanzen benutzen, um Jodwasserstoffgas zu entwickeln. Man löst z. B. in 60 g Copaivaöl 20 g Jod und erwärmt das Gemisch in einer tubulierten Retorte am Rückflußkühler, bis Gasentwicklung eintritt. Durch Nachtragen von Jod bis zu 150 g erhält man 145—150 g Jodwasserstoff.³⁾

Um aber völlig reinen Jodwasserstoff darzustellen, muß man, ebenso wie beim Bromwasserstoff, die Verbindung aus den Elementen aufbauen, indem man Wasserstoff und Joddampf gemeinschaftlich über erhitzten Platinschwamm als Kontaktsubstanz leitet.⁴⁾

Um Jodwasserstoffgas im Einschlußrohr zu entwickeln, damit das trockene Gas unter erhöhtem Druck zur Einwirkung gelangt, schmilzt man zusammen mit der betreffenden Substanz eine abgewogene Menge Jodphosphor und eine Glaskugel mit Wasser, dessen Menge gerade zur Zersetzung des Jodphosphors ausreicht, in das Schießrohr ein. Dann kühlt man dieses in einer Kältemischung. Hierbei gefriert das Wasser in der Kugel, zersprengt diese und das schmelzende Eis setzt sich mit dem Phosphorjodid zu trockenem Jodwasserstoff und phosphoriger Säure um.⁵⁾

¹⁾ *Ad. Vandenberghé*, l. c.

²⁾ Über die Zersetzung des Jodwasserstoffgases in der Hitze. *Zeitschr. f. physikalische Chem.* Bd. 13. S. 56 (1894).

³⁾ *G. Bruylants*, l. c.

⁴⁾ Vgl. z. B. *M. Bodenstein*, l. c.

⁵⁾ *H. Layermarck*, Über die drei isomeren Verbindungen $\text{C}_2\text{H}_4\text{BrJ}$. *Ber. d. Deutschen chem. Ges.* Jg. 7. S. 912 (1874).

0°: 29·3%, bei 17°: 20·8% NH_3 , letzterer bei den gleichen Temperaturen 24·5% bzw. 10·1% NH_3 .¹⁾ Die bei 0° gesättigte Lösung von Ammoniak in absolutem Äthylalkohol enthält 130 g NH_3 im Liter.²⁾ Wasser löst bei 15° 35%, bei 0°: 52·5% Ammoniakgas, also viel mehr als Alkohol.³⁾

Nach *J. Müller*⁴⁾ werden von 1 Volumen Wasser bei 20° und 760 mm Barometerstand etwa 690 Volumina Ammoniak absorbiert, während 1 Volumen Alkohol 340 Volumina Ammoniak in sich aufnimmt.

Beim Arbeiten mit größeren Mengen gasförmigen Ammoniaks ist Vorsicht geboten, da es die Schleimhäute angreift.

Stickoxydul (Lachgas): N_2O .

Diese Verbindung gehört zu den schwerer zu verflüssigenden Gasen, denn die kritische Temperatur des Stickoxyduls liegt nur sehr wenig über der gewöhnlichen Zimmertemperatur. Siedepunkt bei Atmosphärendruck, kritische Temperatur, kritischer Druck und die Werte anderer physikalischer Eigenschaften liegen sehr nahe den entsprechenden Konstanten des Kohlendioxyds (vgl. die Tabelle S. 217), wie ja auch die Molekulargewichte der beiden Stoffe (44·02 bzw. 44·00) fast genau übereinstimmen. Chemisch zeigen dagegen die beiden Gase bekanntlich keine Ähnlichkeit.

Flüssiges Stickoxydul befindet sich in Stahlflaschen im Handel. Bei normaler Füllung ist die Flasche bereits bei 27° vollständig mit Flüssigkeit erfüllt, und von diesem Momente ab steigt der Druck bei weiterer Temperaturerhöhung stark an. Der Prüfungsdruck von 180 Atmosphären wird bei 52·3° erreicht.

Komprimiertes Stickoxydul kann sich durch thermischen Zerfall explosionsartig zersetzen.⁵⁾ Den Anstoß dazu vermag z. B. das Auftreten von Funken beim Anprall kleinster Eisenteilchen an die Metallwandung der Armatur oder des Ventils zu geben. Man öffne daher — wie stets bei komprimierten Gasen (vgl. oben S. 220) — das Flaschenventil des stehenden Zylinders nur langsam und vermeide möglichst Öl und fetthaltiges Material als Dichtungsmittel für die Ventile und Armaturen.⁶⁾ Diese

¹⁾ *C. A. Lobry de Bruyn*, Darstellung des o-Dinitrobenzols. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 26. S. 267 (1893) und: Über Methyl- und Äthylalkohol. Ebenda S. 268.

²⁾ *A. Bayer* und *V. Villiger*, Dibenzalaceton und Triphenylmethan. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 36. S. 2774 (1903).

³⁾ *S. Pagliani* und *A. Emo*, Absorption des Ammoniaks durch Alkohole. Atti della R. Acc. delle Sc. di Torino. Vol. 18. p. 9 (1882); *Wiedemanns Annal. d. Phys. u. Chem.* Beibl. Bd. 8. S. 18 (1884).

⁴⁾ *Johannes Müller*, Über die Diffusion des Ammoniaks durch Wasser und durch Alkohol. *Wiedemanns Annal. d. Phys. u. Chem.* Bd. 43. S. 554 (1891).

⁵⁾ *A. Lange*, Über die Explosion einer mit Stickoxydul gefüllten Bombe. Zeitschr. f. angew. Chem. Bd. 15. S. 725 und 1126 (1902).

⁶⁾ *H. Rasch*, Die Zündungen durch verdichteten Sauerstoff und die Explosionsgefahr des Stickoxyduls. Weimar 1904. Vgl. auch: Zeitschr. für komprimierte und flüssige Gase. Bd. 7. S. 157 (1904).

letztere Vorschrift gründet sich auf dieselben Umstände, die beim Sauerstoff (siehe S. 234), der sich ja chemisch zum Teil ähnlich wie Stickoxydul verhält, dafür maßgebend waren.

Die Darstellung von Stickoxydul im Laboratorium geschieht fast ausschließlich durch Erhitzen von Ammoniumnitrat:



oder des Gemenges irgend eines Nitrates mit einem beliebigen Ammoniumsalz. Wenig geeignet sind nur einerseits Baryumnitrat, andererseits Ammoniumphosphat, -oxalat und -chlorid. Bei Verwendung von Salmiak bildet sich ein chlorhaltiges Stickoxydul.

Man entwässert möglichst reines Ammoniumnitrat zunächst durch Schmelzen und erhitzt es dann vorsichtig. Die Zersetzung beginnt bei 170° und kann bei zu starkem Erhitzen und bei Anwendung größerer Mengen zu heftigen Explosionen führen, da der Vorgang exotherm verläuft. Nach *P. Cazeneuve*¹⁾ ist der Gehalt der Handelsware an Chlorammonium Ursache der Explosionen.²⁾ Zu achten ist auch auf die Abwesenheit organischer Substanzen. Es bildet sich in diesem Falle schwer entfernbare Kohlenoxyd. *A. Lidoff*³⁾ empfahl, ein Gemisch von 0·6 Teilen trockenen Seesand und 0·4 Teilen bei 105° getrocknetes Ammoniumnitrat in einem Rohr aus schwer schmelzbarem Glase auf 260–285° zu erhitzen, und zwar mittelst eines kleinen Aluminiumluftbades (vgl. Fig. 117, S. 59), das sich auf dem Rohr verschieben läßt und mit Thermometer versehen ist. Das so gewonnene Gas soll sehr rein sein.

Geht man nicht von fertigem Ammoniumnitrat aus, so benutzt man am besten Natriumnitrat und Ammoniumsulfat in äquivalenten Mengen⁴⁾ oder nach *W. Smith*⁵⁾ vorteilhafter einen etwa 5% betragenden Überschuß von Ammoniumsulfat. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Man kann auch ein Gemisch von Kali- und Natronsalpeter anwenden. Z. B. erhitzt man 17 Teile Natriumnitrat, 20 Teile Kaliumnitrat und 13–14 Teile Ammoniumsulfat in einer Retorte auf 230°, schließlich auf 300° und sorgt dafür, daß das entstehende Wasser nach seiner Kondensation nicht in die Retorte zurücktropfen kann.

¹⁾ Über die Darstellung des Stickoxyduls. Journ. Pharm. Chim. [5.] Vol. 6. p. 67 (1885); Chem. Zentralbl. 1885. S. 241.

²⁾ Vgl. z. B. *J. Mai*, Über Stickstoffgewinnung aus Ammoniumnitrat. Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. Jg. 34. S. 3805 (1903).

³⁾ Über die Darstellung von Stickstoffoxydul. Journ. d. russ. physikal.-chem. Ges. Bd. 35. S. 59 (1903); Chem. Zentralbl. 1903. I. S. 808.

⁴⁾ *W. Thilo*, Chem.-Ztg. Bd. 18. S. 532 (1894).

⁵⁾ Die Bildung von Stickoxydul und eine neue Methode für dessen Darstellung. Journ. Soc. chem. Ind. Vol. 11. p. 867 (1892); Chem. Zentralbl. 1893. I. S. 194. — *W. Smith*, Fernere Bemerkungen über die Bildung von Stickoxydul. Journ. Soc. chem. Ind. Vol. 12. p. 10 (1893); Chem. Zentralbl. 1893. I. S. 509.

Sehr reines Stickoxydul erhält man, indem man Natriumnitritlösung zu einer gekühlten konzentrierten Hydroxylaminchlorhydratlösung zufließen läßt¹⁾: $\text{NH}_2 \cdot \text{OHNO}_2 = \text{N}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O}$.

Gewaschen wird das auf die eine oder andere Weise entwickelte Gas zunächst mit wässriger Eisenvitriollösung (und ev. mit einer Emulsion von Eisenvitriol in konzentrierter Schwefelsäure) zur Absorption der höheren Stickoxyde und darauf mit Kalilauge, um Chlor oder Säuredämpfe zu entfernen. Trocknen kann man das Gas z. B. dadurch, daß man es eine in Eis stehende leere Waschflasche passieren läßt.²⁾

Stickoxyd: NO.

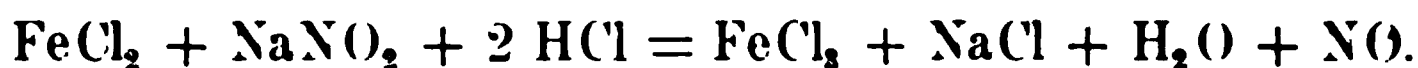
Dieses Gas erhält man am bequemsten aus einem *Kippschen* Apparate, den man mit zerschnittenem Kupferblech und mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·2 beschickt:



Nebenher entsteht auch stets etwas Stickoxydul³⁾ und Stickstoff. An Stelle von metallischem Kupfer läßt sich als reduzierendes Agens auch Arsentrioxyd anwenden (vgl. unter Stickstofftrioxyd). Um das Stickoxyd von mitgerissenen Säuredämpfen zu befreien, leitet man es durch Kalilauge oder auch nur durch Wasser; um es zu trocknen, über Chlorealcium.

Reines Stickstoffoxyd wird erhalten, wenn man das rohe Gas in möglichst konzentrierte, wässrige, kalte Eisenvitriollösung bis zur Sättigung einleitet und es dann durch vorsichtiges Erhitzen wieder austreibt.⁴⁾ Jedoch ist nur die erste Portion des aus frisch hergestellter Lösung entwickelten Gases völlig rein, da das Ferrosalz reduzierend auf das Stickoxyd einwirken kann.

Auf die vielen übrigen Darstellungsmethoden von Stickstoffoxyd hier näher einzugehen, erübrigt sich. Es sei nur erwähnt, daß *J. Thiele*⁵⁾ vorschlug, es aus saurer Ferrosalzlösung und Natriumnitritlösung in seinem oben beschriebenen Apparat (Fig. 408, S. 229) zu entwickeln:



Man erhält so nach dem Waschen mit Alkali ein sehr reines Gas.

¹⁾ *Victor Meyer*, Über die Nitroverbindungen der Fettreihe. *Liebigs Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. 175. S. 141 (1875).

²⁾ *J. Thilo*, Die Fabrikation und Kompression des Stickstoffoxyduls. *Chem.-Ztg.* Bd. 18. S. 532 (1894). — Vgl. auch *H. Moissan*, Beschreibung eines neuen Apparates für die Darstellung reiner Gase. *Comptes rendus de l'Acad. des sciences de Paris.* T. 137. p. 363 (1903).

³⁾ *L. Carius*, Absorptiometrische Untersuchungen. *Liebigs Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. 94. S. 138 (1885).

⁴⁾ *L. Carius*, l. c.

⁵⁾ Entwicklung von Stickoxyd. *Liebigs Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. 253. S. 246 (1889); *Chem. Zentralbl.* 1889. II. S. 638. — Vgl. auch *J. Matuschek*, Über eine Methode zur Darstellung von Stickoxyd neben Stickstoffdioxyd. *Chem.-Ztg.* Bd. 29. S. 31 (1905); *Chem. Zentralbl.* 1905. I. S. 495.

Stickstofftrioxyd (gasförmige salpetrige Säure): N_2O_3 .

Von der Salpetersäure aus lassen sich bekanntlich sämtliche Oxydations- und Reduktionsstufen des Stickstoffs: vom Ammoniak bis zum Stickstoffpentoxyd, darstellen.

Mittelst Arsentríoxyd erhält man aus Salpetersäure je nach deren Konzentration: N_2O , NO , N_2O_3 (bzw. $NO + NO_2$) und N_2O_4 oder Gemische dieser Oxyde. Fast nur Stickoxyd entsteht aus Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.20, fast nur Stickstofftríoxyd aus Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.35 und fast nur Stickstofftetroxyd aus einer Säure vom spezifischen Gewicht 1.45.¹⁾

Zum Diazotieren mit gasförmiger salpetriger Säure wendet man am besten die gewöhnliche konzentrierte Salpetersäure des Handels (vom spezifischen Gewicht 1.41) an und läßt diese in einem Kolben mit Schleifentrichter auf stückförmiges Arsentríoxyd bei gelinder Wärme einwirken (siehe Fig. 415). Der Rundkolben *a* ruht auf einem Baboblech (vgl. Fig. 112, S. 57), der leere Erlenmeyerkolben *b* dient zum Zurückhalten von mitgerissener Salpetersäure usw. und kann ev. gekühlt werden, das Kölbchen *c*, das sich z. B. bei der Diazotierung von Anilin nicht über 10° erwärmen darf, steht in Eiswasser.²⁾

Fig. 415.

Mitgerissene Salpetersäure kann auch durch Waschen des Gases mit wenig konzentrierter Natriumnitritlösung entfernt werden. Um trockenes Salpetrig-

säureanhydrid zu erhalten, kann man die aus dem Gemisch von Arsentríoxyd und Salpetersäure (d 1.3) erhaltenen Dämpfe zunächst durch ein Rohr mit Calciumnitrat, dann über Phosphorpenoxyd leiten. Es ist von praktischem und theoretischem Interesse, daß nach neueren Untersuchungen³⁾ dieses völlig trockene Stickstofftríoxyd nicht in $NO + NO_2$ dissoziiert, sondern als gasförmiges N_2O_3 existenzfähig ist.

¹⁾ G. Lunge, Über die salpetrigen Gase aus Salpetersäure und Stärke und diejenigen in den Schwefelsäurekammern. Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. Jg. 11. S. 1229 (1878) und: Zur Darstellung der salpetrigen Säure. Ebenda. S. 1641.

²⁾ Vgl. Emil Fischer, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate. Verlag von Vieweg & Sohn 1905. S. 12. A. Geuther, Chem. Kleinigkeiten; Einiges über Salpetrigsäureanhydrid . . . Liebigs Annal. Bd. 245. S. 96 (1888).

³⁾ H. Brereton Baker und Muriel Baker, Gasförmiges Stickstofftríoxyd. Journ. Chem. Soc. London Vol. 91. p. 1862 (1907); Chem. Zentralbl. 1908. I. S. 210.

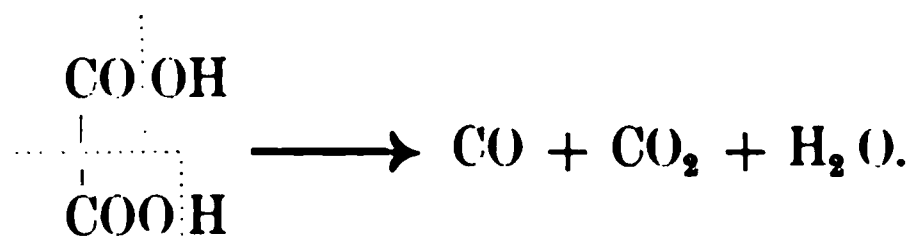
Längere Schlauchleitungen sind beim Arbeiten mit gasförmiger salpetriger Säure zu vermeiden. Kautschuk wird von ihr heftig angegriffen, indem sich die „Nitrosite“ bilden.¹⁾ Auch Korken werden von dem Gase rasch zerstört.

c) Darstellung kohlenstoffhaltiger gasförmiger Verbindungen.

Kohlenoxyd.

Dieses Gas kann aus gepulvertem gelbem Blutlaugensalz dargestellt werden, indem man 1 Teil davon mit 8—10 Teilen konzentrierter Schwefelsäure erhitzt.²⁾ Man erwärmt das Gemisch vorsichtig, bis die Gasentwicklung beginnt, und entfernt dann sofort die Flamme, da die Reaktion sonst zu stürmisch verläuft und leicht ein Übersäumen eintritt. Man erhitzt erst wieder, wenn die Reaktion nachläßt, erhält dann aber gleichzeitig etwas Schwefeldioxyd. Auch im Anfange pflegt dieses Gas und außerdem Kohlendioxyd dem entweichenden Gase beigemengt zu sein, so daß man eine Waschflasche mit Alkalilauge einschalten muß. Weil man den Prozeß wenig in der Hand hat, fängt man zweckmäßig das Gas zunächst in einem Gasometer unter Wasser auf. Das Kohlenoxyd ist erst dann luftfrei, wenn eine im Reagenzglase unter Wasser aufgefangene Probe beim Anzünden nicht verpufft, sondern ruhig abbrennt.

Auch aus Oxalsäure läßt sich durch Wasserentziehung mittelst konzentrierter Schwefelsäure Kohlenoxyd erhalten. Das gleichzeitig entstehende Kohlendioxyd bindet man in zwei mit starker (ca. 33%iger) Kalilauge beschickten Waschflaschen.³⁾



Am bequemsten erhält man aber Kohlenoxyd aus Ameisensäure, die 95—100%ig jetzt billig im Handel ist.⁴⁾ Man erwärmt konzentrierte Schwefelsäure in einem Kolben mit Hahntrichter und Gasableitungsrohr auf ca. 100° und läßt die gleiche Gewichtsmenge 98%iger technischer Ameisensäure zutropfen. Es tritt perlende, bequem regulierbare Gasentwicklung, kein Schäumen ein. Läßt die Kohlenoxydentwicklung mit der Verdünnung der Schwefelsäure nach, so erhitzt man über einem ca. 1 cm

¹⁾ Vgl. z. B. *C. Harries*, Über Kautschuk. *Zeitschr. f. angew. Chemie*. Bd. 20. S. 1265 (1907); *P. Alexander*, Die Nitrosite des Kautschuks. *Ebenda*. S. 1355; *C. Harries*, Zur Kenntnis der Einwirkung des Stickstofftrioxyds auf Kautschuk. *Ebenda*. S. 1969.

²⁾ *Chr. Grimm* und *G. Ramdohr*, Über die Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure auf Blutlaugensalz. *Liebigs Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. 98. S. 127 (1856).

³⁾ Siehe *L. Gattermann*, *Praxis des organischen Chemikers*. 9. Aufl. 1909. S. 295.

⁴⁾ 1 kg 98—100%ige Säure ca. 1 Mk. (Nitritfabrik Cöpenick bei Berlin.)

hohen Flämmchen.¹⁾ Der von *Döbereiner*²⁾ aufgefundene Prozeß verläuft so glatt, daß sich eine gasometrische Bestimmung von Ameisensäure darauf gründen läßt.³⁾

Getrocknet wird das Gas mittelst Calciumchlorid oder konzentrierter Schwefelsäure.

Beim Arbeiten mit Kohlenoxyd ist stets die große Giftigkeit des Gases zu beachten, um so mehr, als es geruchlos ist. Das überschüssig entweichende Gas kann man entweder durch Anzünden oder durch Einleiten in Kupferchlorürlösung unschädlich machen.

Kohlendioxyd.

Diese Verbindung ist als dünne, leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit in Stahlbomben (mit Rechtsgewinde) im Handel. Die physikalischen Konstanten der flüssigen „Kohlensäure“, soweit sie praktisches Interesse haben, sind in der Tabelle S. 217 zusammengestellt. Wie erwähnt (vgl. S. 263), sind sie denen des Stickoxyduls außerordentlich ähnlich.

Unter dem Druck der Atmosphäre ist Kohlendioxyd als Flüssigkeit nicht beständig, da sie im allgemeinen so rasch unter Absorption von Wärme verdunstet, daß der nicht verdampfte Teil zu einer schneeartigen lockeren Masse erstarrt. Die Gewinnung des festen Kohlendioxyds und dessen Anwendung zu Kühlzwecken ist im fünften Kapitel (siehe S. 43) beschrieben.

Festes Kohlendioxyd schmilzt (unter Druck) bei -56.6° und siedet (bei Atmosphärendruck) bei -78.8° . Es läßt sich in einem Diamantmörser (Fig. 13, S. 15) zu einer festen Masse zusammenpressen, die an der Luft nur langsam verdunstet und mithin einen regelmäßigen Gasstrom eines sehr reinen Kohlendioxyds erzeugt.

Das Lösungsvermögen flüssigen Kohlendioxyds für Salze und organische Substanzen ist erheblich geringer, als das der meisten übrigen verflüssigten Gase.⁴⁾

Die vorschriftsmäßig gefüllten Kohlensäureflaschen sind schon bei ca. 23° ganz mit Flüssigkeit angefüllt, so daß auch die stehende Flasche flüssige Kohlensäure liefert. Wegen deren starker Kompressibilität liegt aber keine Gefahr, daß die Flasche gesprengt werden könnte, vor. Der Prüfungsdruck von 190 Atmosphären wird erst bei 52° erreicht. Bei dieser Temperatur, die oberhalb der kritischen Temperatur des Kohlendioxyds liegt (31°), ist der Inhalt der Bombe gasförmig.

¹⁾ Vgl. *E. Rupp*, Kleine Laboratoriumsnotizen: Darstellung von Kohlenoxyd. Chem.-Ztg. Bd. 32. S. 983 (1908); Chem. Zentralbl. 1908. II. S. 1422.

²⁾ *Schweigger-Meinecke's* Journ. f. Chem. u. Pharm. Bd. 32. S. 345 (1821).

³⁾ *M. Wegner*, Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. 42. S. 427 (1903). — Vgl. auch Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 38. S. 951 (1905); ebenda Jg. 39. S. 53 und 3723 (1906).

⁴⁾ *E. H. Büchner*, Flüssige Kohlensäure als Lösungsmittel. Zeitschr. f. physikal. Chem. Bd. 54. S. 665 (1906).

Von Verunreinigungen des in Bomben käuflichen Kohlendioxyds kommt hauptsächlich Glyzerin in Frage, das zur Schmierung der Kompressionsmaschinen verwendet wird, ferner Wasser und Luft. Der Gehalt an letzterer beträgt etwa 0·2 Volumprocente.¹⁾ Er wechselt jedoch in weiten Grenzen. Ferner können dem Gase Schwefeldioxyd, Kohlenoxyd und flüchtige organische Substanzen beigemengt sein. Als Reagenzien zur Prüfung auf diese Verunreinigungen dienen sehr verdünnte angesäuerte Kaliumpermanganatlösung, Jodlösung und reine konzentrierte Schwefelsäure. Die ersteren zwei Flüssigkeiten werden eventuell entfärbt, die letztere von organischen Stoffen gebräunt.

Die Darstellung von Kohlendioxyd im Laboratorium geschieht ausschließlich durch Zersetzung von Carbonaten mittelst Säuren oder sauren Salzen. Vor allem dient kohlensaurer Kalk (weißer Marmor, Kreide, Kalkspat, Kalkstein) und ein Gemisch von 1 Teil roher Salzsäure und 1 Teil ausgekochtem Wasser zur Kohlendioxydentwicklung. Sie wird in *Kippschen* oder ähnlichen Apparaten (vgl. z. B.: *A*, *B* in Fig. 307. S. 146) vorgenommen. Schwefelsäure zu verwenden ist nicht angängig, weil sich dann Gips bildet, der das Karbonat einhüllt und vor weiterer Zersetzung schützt.

Auch magnesiumhaltige Carbonate (Magnesit, Dolomit) können benutzt werden. Jedoch empfiehlt es sich, Dolomit und ebenso Kalkstein vorher schwach zu glühen, um bituminöse Bestandteile zu zerstören, ohne Kohlendioxyd auszutreiben.²⁾

Um luftfreies Kohlendioxyd zu erhalten, muß man ebenso, wie das zur Verdünnung der Säure benutzte Wasser, so auch den Marmor usw. auskochen.

Ein reineres und speziell luftfreies Gas erhält man durch Zusammenschmelzen von Natriumkarbonat und Kaliumkarbonat. Die Schmelze wird dann grob zerkleinert und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. An Stelle der letzteren läßt sich eine wässerige Lösung von Natriumbisulfat anwenden³⁾, die bei gewöhnlicher Temperatur einen gleichmäßigen Strom sehr reinen Kohlendioxyds entwickelt.

Das auf die eine oder andere Weise bereitete Kohlendioxyd befreit man von mitgerissenen Säuredämpfen durch Waschen mit Wasser oder besser mit Natriumkarbonatlösung, von Schwefelwasserstoff, Kohlenwasserstoffen usw. durch Waschen mit Kaliumpermanganatlösung. Zum Trocknen kann konzentrierte Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd usw. dienen.

¹⁾ *A. Lange*, Die Untersuchung der flüssigen Kohlensäure des Handels. Die chemische Industrie. Bd. 23. S. 530–541 (1900).

²⁾ *H. Reinsch*, Reine Kohlensäure aus Kreide oder Kalkstein. Neues Jahrbuch f. Pharm. Bd. 19. S. 87 (1863); Chem. Zentralbl., 1863, S. 976 u. Jahresber. über d. Fortschritte d. Chem. 1863. S. 145.

³⁾ *H. Bornträger*, Einfache und schnelle Entwicklung reiner Gase. Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. 29. S. 140 (1890); Chem. Zentralbl. 1890. I. S. 973.

Über die Durchlässigkeit von Gummischläuchen für Kohlendioxyd siehe oben (S. 11).

Äthylen (C_2H_4).

Äthylen läßt sich zweckmäßig nach *E. Erlenmeyer* und *H. Bunte*¹⁾ aus Alkohol durch Wasserentziehung mittelst Schwefelsäure darstellen:



Es werden z. B. 50 g absoluter Alkohol mit 300 g konzentrierter Schwefelsäure gemischt und in einem etwa 2 l fassenden Rundkolben vorsichtig erhitzt, bis eine lebhafte Entwicklung von Äthylen eintritt. Dann läßt man aus einem aufgesetzten Tropftrichter, dessen Ausflußöffnung verengt ist, ein Gemisch von 1 Teil Alkohol mit 2 Teilen konzentrierter Schwefelsäure so rasch zufließen, daß eine konstante Gasentwicklung ohne starkes Schäumen stattfindet. Das entweichende Gas wird durch eine mit Schwefelsäure beschickte Waschflasche von Alkohol und Äther befreit und sodann zur Entfernung von schwefliger Säure durch verdünnte Natronlauge geleitet. Die Apparatur ist in Fig. 372 (S. 199) dargestellt. Die dritte, in Eis stehende Waschflasche *d* in der Abbildung enthält Brom, wenn man Äthylenbromid darstellen will.²⁾

Das auf diesem Wege gewonnene Äthylen enthält nach *P. Villard*³⁾ geringe Mengen einer leicht kondensierbaren Beimengung, die als sirupöse Masse zurückbleibt, wenn man das Äthylen verflüssigt und dann bei ca. -80° wieder verdampft.

An Stelle der Schwefelsäure läßt sich zur Äthylendarstellung aus Alkohol auch sirupöse Phosphorsäure vom spezifischen Gewicht 1.7 bis 1.75 anwenden.⁴⁾ Man entwässert diese zunächst dadurch, daß man sie in einer offenen Schale unter Umrühren mit einem Thermometer allmählich erwärmt. Bei 160° beginnen Wasserdämpfe zu entweichen. Man erhitzt, bis sich bei 220° nur noch wenige Dampfblasen entwickeln. Die entwässerte Säure füllt man in einen weithalsigen Rundkolben von 200 cm^3 Inhalt, erwärmt auf $210-220^\circ$ (Thermometerkugel in der Säure) und läßt bei dauernder Erhaltung dieser Temperatur aus einem unten fein ausgezogenen Tropftrichter gewöhnlichen Alkohol zutropfen. Es entweicht ein regelmäßiger Strom von Äthylen, ohne daß, wie bei der ersten Methode, Verkohlen und Übersäumen zu befürchten sind.

Im Gegensatz zum Acetylen (siehe den nächsten Abschnitt) ist Äthylen nur schwach endothermisch.

¹⁾ Über eine zweckmäßige Darstellung von Äthylen und Äthenbromür. *Liebigs Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. 168. S. 64 (1873). — *E. Erlenmeyer*, Über die Darstellung des Äthylens und einiger Äthenverbindungen. *Ebenda.* Bd. 192. S. 244 (1878).

²⁾ Vgl. *Emil Fischer*, Darstellung organischer Präparate. 7. Aufl. 1905. S. 29.

³⁾ Studie über verflüssigte Gase. *Annales de Chimie et de Physique.* [7.] T. 10. p. 387 (1897); *Chem. Zentralbl.* 1897. I. S. 729.

⁴⁾ Vgl. *L. Gattermann*, Praxis des organischen Chemikers. 9. Aufl. 1909. S. 167.

Acetylen (C_2H_2).

Acetylen ist eine stark endotherme Verbindung. Die große Energiemenge, die zu ihrer Darstellung aufgewendet werden muß, und die sie daher aufgespeichert enthält, wird bei ihrem Zerfall plötzlich wieder frei. Daher zersetzt sich Acetylen unter Umständen — besonders leicht aber im komprimierten Zustande — unter heftigster Explosion in Kohlenstoff und Wasserstoff, ein Zerfall, auf dem bekanntlich auch die Leuchtkraft der Acetylenflamme (glühender Kohlenstoff) beruht.

Seit der billigen Darstellung von Calciumkarbid im elektrischen Ofen aus Kalk und Kohle und dem daraus resultierenden großen Aufschwung der Acetylenindustrie wurden die Bedingungen, unter denen Explosionen eintreten können, genau untersucht.

Nach *Berthelot* und *Vieille*¹⁾ verbreitet Acetylen eine an einer Stelle durch einen glühenden Metallfaden bewirkte Zersetzung bei gewöhnlichem Druck nicht; bei Drucken über 2 Atmosphären zeigt das Gas jedoch explosive Eigenschaften, und zwar ist seine Explosionskraft dann ungefähr so groß, wie die von Schießbaumwolle. Es tritt dabei eine Temperaturerhöhung auf ca. 2750° ein. Verdichtetes Acetylen darf daher nur mit höchstens 2 Atmosphären Überdruck in den Verkehr gebracht werden. Da die Tension flüssigen Acetylens bei + 20·2° 42·8 Atmosphären beträgt²⁾, ist es nur im komprimierten, nicht im flüssigen Zustande im Handel.

An freier Luft wird flüssiges Acetylen — ebenso wie flüssiges Kohlendioxyd (vgl. S. 268) — durch rasche Verdunstung bald fest. Auch die physikalischen Konstanten, namentlich kritischer Druck und kritische Temperatur, haben für flüssiges Acetylen und flüssiges Kohlendioxyd sehr naheliegende Werte (vgl. die Tabelle, S. 217).

Acetylen ist in manchen organischen Lösungsmitteln, z. B. in Methylal, Äthylal, Äthylacetat und besonders in Aceton sehr leicht löslich. Ein Volumen Aceton löst bei 15° und gewöhnlichem Druck 25 Volumina, unter 12 Atmosphären sogar 300 Volumina und bei -- 80° und gewöhnlichem Druck mehr als 2000 Volumina Acetylen.³⁾ Bei Zusatz von Aceton zu flüssigem Acetylen tritt eine beträchtliche Kontraktion ein, so daß es möglich ist, unter Druck mehr gelöstes als flüssiges Acetylen aufzuspeichern. Praktisch von größter Wichtigkeit sind diese eigentümlichen Lösungen

¹⁾ Untersuchungen über die explosiven Eigenschaften des Acetylens. *Comptes rendus de l'Acad. des sciences de Paris*. T. 123. p. 523 (1896). — Vgl. die Übersetzung dieser Abhandlung: *Die Chem. Industrie*. Bd. 20. S. 59 (1897).

²⁾ *P. Villard*, Physikalische Eigenschaften des Acetylens; Acetylenhydrat. *Comptes rendus de l'Acad. des sciences de Paris*. T. 120. p. 1262 (1895).

³⁾ *G. Claude* und *A. Hess*, Über eine neue Aufspeicherungsmethode für Acetylen. *Comptes rendus de l'Acad. des sciences de Paris*. T. 124. p. 626 (1897). -- *G. Claude*, Über die Explodierbarkeit des Acetylens bei niederen Temperaturen. *Comptes rendus de l'Acad. des sciences de Paris*. T. 128. p. 303 (1899).

aber erst geworden, als sich herausstellte, daß der explosive Charakter stark komprimierten Acetylen in diesen Lösungen beträchtlich abgeschwächt ist.¹⁾

Während, wie erwähnt, verdichtetes Acetylen bereits bei 2 Atmosphären explosiv ist, wird gelöstes Acetylen erst bei 10 Atmosphären Überdruck explosiv. Ein gleich großer Behälter kann daher eine 5fach größere Menge Acetylen gelöst als gasförmig komprimiert enthalten, ehe Gefahr beginnt.

Noch weiter herabgesetzt wird die Explosionsgefahr, wenn man die Acetylenlösung nach *Edmund Fouché* sich in geeigneten porösen Massen aufsaugen läßt²⁾, wie ja auch die Gefährlichkeit des Nitroglyzerins durch Vermischen mit Kieselgur (zu Dynamit) erheblich verringert wird. Solche in porösem Material aufgesaugte Acetylenlösungen dürfen im Handel soviel Acetylen enthalten, wie einem Überdruck von 10 Atmosphären entspricht. Zur Aufnahme des Acetylen dienen auf 60 Atmosphären geprüfte Stahlflaschen von 3, 5, 15 und 30 l Inhalt, die 350, 1500 und 3000 l Acetylen aufnehmen. Die Flaschen werden mit einem sehr porösen Zement aus Kieselgur, Spezialholzkohle und einem guten Bindemittel gefüllt, getrocknet und bei 4-5 Atmosphären mit 90%igem, reinem Aceton gefüllt. Das Porenvolumen der Flaschen beträgt 35% und wird zu $\frac{3}{5}$ mit Aceton gefüllt, da dieses sich beim Einfüllen von Acetylen um 40% ausdehnt. Das Füllen mit dem gereinigten und völlig trockenen Gase bei 6.5-18 Atmosphären erfordert mehrere Stunden, da die Acetylenlösung in den Poren des Zements nur langsam zirkuliert.³⁾

Eine weitere Gefahr birgt die Handhabung von Acetylen deswegen in sich, weil es mit manchen Metallen, namentlich mit Kupfer, stark explosive Verbindungen zu bilden vermag. Man muß daher beim Arbeiten mit Acetylen Metalleitungen usw. möglichst vermeiden. Druckreduzierventile und alle übrigen Armaturteile an Acetylenbomben müssen insbesondere von Kupfer oder Kupferlegierungen vollkommen frei sein (siehe auch unter Gasometer). Es scheint, daß namentlich unreines (ammoniak- und phosphorwasserstoffhaltiges) Acetylen zur Bildung explosiver Acetylenmetalle geneigt ist.⁴⁾

¹⁾ *Berthelot und Vieille*, Über Lösungen von Acetylen und deren explosive Eigenschaften. Comptes rendus de l'Acad. des sciences de Paris. T. 124. p. 988 (1897).

²⁾ Vgl. *John S. Seymour*, Lagerung und gefahrloser Transport von Acetylen. Journ. Franklin Inst. T. 156. p. 1 (1903); Chem. Zentralbl. 1903. II. S. 1223. — *L. Kuchel*, Die Erzeugung des Acetylen und die Verwendung desselben in der Industrie. Österr. Chem.-Ztg. [2.] Bd. 10. S. 117; Chem. Zentralbl. 1907. II. S. 107.

³⁾ *S. Traubel*, Über gelöstes Acetylen. Journ. f. Gasbeleuchtg. Bd. 51. S. 141 (1909); Chem.-Ztg. Bd. 33. Rep. S. 139 (1909).

⁴⁾ Vgl.: Bericht über die Verhandlungen der Konferenz zur Untersuchung der mit der Handhabung von Acetylen verbundenen Gefahren. Die Chemische Industrie. Bd. 20. S. 53 (1897). — *P. Wolff*, Über die Reinigung des Acetylen. Chem.-Ztg. Bd. 22. S. 281 (1898).

gangsprodukte zu Phosphide reduziert, die mit Wasser den sehr giftigen und eventuell Selbstentzündungen des Acetylen bedingenden Phosphorwasserstoff entwickeln. Auch bilden sich im elektrischen Ofen Nitride, die mit Wasser Ammoniak entwickeln, und geringe Mengen metallischen Calciums, die aus Wasser Wasserstoff frei machen. Gelegentlich enthält das technische Calciumkarbid Aluminiumkarbid: Al_4C_3 , das mit Wasser Methan liefert. Der Vollständigkeit halber sei hinzugefügt, daß in dem aus Calciumkarbid entwickelten Acetylen auch Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd, Arsenwasserstoff und Siliciumwasserstoff aufgefunden wurden¹⁾, und daß als mechanisch mitgerissene Verunreinigung äußerst feiner Kalkstaub dem Gase beigemischt zu sein pflegt.²⁾ Um aus dem giftigen und widerwärtig riechenden Rohacetylen ein reines Produkt, das einen angenehmen ätherischen oder aldehydartigen Geruch³⁾ hat, zu gewinnen, müssen gründliche Reinigungsmethoden angewendet werden. Hauptsächlich müssen das Ammoniak und die schwefel- und phosphorhaltigen Verunreinigungen entfernt werden, um dem Gase die Selbstentzündlichkeit, die Explosivität, den Geruch und die Giftigkeit zu nehmen.

Zur Bindung des Ammoniaks und gleichzeitig zur teilweisen Trocknung des Acetylen wäscht man das entwickelte Gas zunächst mit Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1.6—1.7.⁴⁾ Sodann leitet man das Acetylen zur Entfernung saurer Gase durch Natron- oder Kalilauge.⁵⁾ Darauf wendet man ein Oxydationsmittel an, um den Phosphorwasserstoff zu zerstören, d. h., ihn in Phosphorsäure zu verwandeln. Es lassen sich hierzu benutzen: Bromwasser⁶⁾; salzsaure Quecksilberchloridlösung⁷⁾; saure Kupfer-, Silber-, Eisensalzlösungen usw.⁸⁾; saure Metallsalzlösungen bei Gegenwart von Chloralkalien⁹⁾; Chlorkalk¹⁰⁾; Chlorkalk mit

¹⁾ Vgl. *G. Lunge* und *E. Cedercreutz*, l. c. — *Chr. Göttig*, Über die Bedeutung der Chloralkalien bei der Absorption des Phosphorwasserstoffs und ein hierauf basiertes Reinigungsverfahren für rohes Acetylen. *Ber. d. Deutschen chem. Ges.* Jg. 32. S. 1879 (1899).

²⁾ *L. M. Bullier* und *L. Maquenne*, Ursprung der Verunreinigungen des Acetylen und neue Mittel ihrer Entfernung. *Revue gén. de Chim. pure et appl.* T. 6. p. 348; *Chem. Zentralbl.* 1903. II. S. 643. — *R. Robine*, Über Reinigung des Acetylen und hierzu dienende Reinigungsmassen und Apparate. *Revue gén. de Chim. pure et appl.* T. 8. p. 150; *Chem. Zentralbl.* 1905. I. S. 1516.

³⁾ Vgl.: *Die Chem. Industrie.* Bd. 20. S. 53 ff. (1897).

⁴⁾ *G. Lunge* u. *E. Cedercreutz*, l. c. — Vgl.: *L. Maquenne*, Zur Reinigung des Acetylen-gases. *Revue gén. de Chim. pure et appl.* T. 7. p. 345; *Chem. Zentralbl.* 1904. II. S. 1486.

⁵⁾ *A. Bergé* und *A. Reyhler*, Reinigung von Acetylen. *Bull. Soc. Chim. de Paris.* [3.] T. 17. p. 218 (1897); *Chem. Zentralbl.* 1897. I. S. 632.

⁶⁾ *C. Willgerodt*, Über die Entfernung des Phosphorwasserstoffs aus dem aus Calciumkarbid dargestellten Acetylen, die Reindarstellung von Acetylen-silbernitrat sowie über die Darstellung fettaromatischer Jodinverbindungen. *Ber. d. Deutschen chem. Ges.* Jg. 28. S. 2107 (1895); *Chem. Zentralbl.* 1895. II. S. 756.

⁷⁾ *A. Bergé* und *A. Reyhler*, l. c.

⁸⁾ *A. R. Frank*, l. c.

⁹⁾ *Chr. Göttig*, l. c.

¹⁰⁾ *G. Lunge* und *E. Cedercreutz*, l. c. — *P. Wolff*, Über die Reinigung des Acetylen. *Chem.-Ztg.* Bd. 22. S. 281 (1898). — Vgl. *R. Robine*, Über Reinigung des Ace-

III. Das Auffangen und die Aufbewahrung von Gasen.

Die Aufbewahrung von komprimierten oder verflüssigten Gasen in Eisen- oder Stahlflaschen ist bereits im ersten Abschnitt dieses Kapitels behandelt worden, ebenso die Aufbewahrung flüssiger Luft im fünften Kapitel (vgl. S. 41). Es erübrigt also hier nur noch, die Gasometer zu beschreiben und die für die einzelnen Gase am besten geeigneten Sperrflüssigkeiten zur Sprache zu bringen.

1. Gasometer.

Die Gasentwicklung nach den oben beschriebenen Methoden in den Fällen, in denen der Gebrauch automatisch wirkender Gasentwicklungsapparate nicht angängig ist, und ebenso die Gasentnahme aus Bomben ohne Reduzierventil läßt sich häufig nicht ohne weiteres in der Weise bewerkstelligen, daß man einen kontinuierlichen, unter gleichmäßig schwachem Druck austretenden Gasstrom erhält. Es empfiehlt sich daher oft, das entwickelte Gas nicht direkt an seine Verwendungsstelle zu leiten, sondern zunächst einen größeren Behälter damit zu füllen und es aus diesem unter einem bekannten Druck zu entnehmen.

Als geeignete Apparatur kann eine zweihalsige *Woulff'sche* Flasche dienen, deren einer Tubus einen bis auf den Boden der Flasche reichenden Tropftrichter trägt. Zum Gebrauch füllt man diesen einfachsten Gasometer vollständig mit Wasser (oder einer anderen Sperrflüssigkeit, siehe den nächsten Abschnitt), dreht ihn unter Wasser in einem größeren Bottich, der die „pneumatische Wanne“ bildet, um, füllt das Gas durch den zweiten Tubus ein und verschließt ihn mit einem Hahnrohr. Man kann nun den Apparat beliebig aufstellen und das Gas jederzeit aus dem Hahnrohr entnehmen, indem man durch den Tropftrichter Wasser einfließen läßt. Der Druck läßt sich durch ein auf den Tropftrichter luftdicht aufgesetztes Trichterrohr, das man mit Flüssigkeit füllt, in weitesten Grenzen variieren.

Bequemer, weil dann eine pneumatische Wanne nicht nötig ist, sind zweihalsige *Woulff'sche* Flaschen mit Bodentubus. Von gleicher Konstruktion sind die Gasometer nach *Pepy* (Fig. 416). Die Handhabung dieses Apparates ergibt sich nach dem oben Gesagten von selbst. Man braucht den Gasometer nur bei geöffneten Hähnen und geschlossenem Bodentubus vollständig mit der Sperrflüssigkeit zu füllen und dann bei geschlossenen Hähnen durch den Bodentubus das Gas einzuleiten.

Denselben Gasometer, aus Metall (Zink- oder Eisenblech) gefertigt, stellt Fig. 417 dar. Ein Wasserstandsrohr zeigt den Flüssigkeitsspiegel im Innern an. Das Rohr rechts in der Figur dient dazu, den unteren Raum des Apparates direkt mit der Wasserleitung zu verbinden; die zwei röhrenförmigen Stücke zwischen dem oberen und unteren Gefäß links in der Figur dienen nur als Stützen.

Derartige Gasometer zeigen den Übelstand, daß die Ausströmungsgeschwindigkeit des Gases in dem Maße stetig geringer wird, als sich

den Vorzug, daß das Gas während des Ausströmens unter konstantem Druck steht, und daß die Sperrflüssigkeit bei der Füllung nicht entfernt zu werden braucht.

Zum Auffangen von Acetylen vermeidet man besser metallene Gasometer, da sich explosive Acetylenmetalle bilden können.¹⁾ Besonders gefährlich ist Acetylenkupfer.

Wie man sich in einfachster Weise aus einem großen, enghalsigen Meßzylinder („Schüttelzylinder“) einen bequemen Gasometer schafft, der zugleich das aufgefangene oder entnommene Gasvolumen abzulesen gestattet, ist in Fig. 68 (S. 38) dargestellt.²⁾ Für geringere Gasmengen genügt ein Nitrometer, wie er in der Elementaranalyse gebraucht wird.

Zum dauernden Aufbewahren kleiner Gasproben eignet sich die von *A. Stock* angegebene Stöpselflasche mit Quecksilberschluß (vgl. Fig. 321, S. 154).

2. Sperrflüssigkeiten.

Bei der Wahl einer geeigneten Sperrflüssigkeit für ein Gas, das man in Standzylindern über der pneumatischen Wanne auffangen oder in Gasometern aufbewahren will, ist erstens darauf zu achten, daß Gas und Flüssigkeit weder chemisch noch physikalisch aufeinander einwirken, und zweitens darauf, daß die Tension der Flüssigkeit bei der in Frage kommenden Temperatur nicht zu hoch ist.

Aus chemischen Gründen ist z. B. Quecksilber als Sperrflüssigkeit für Chlor nicht brauchbar, weil sich die beiden Stoffe leicht miteinander verbinden, und aus physikalischen Gründen ist ebenso kaltes Wasser zum Auffangen von Acetylen (und auch von Chlor) wenig geeignet, weil sich das Gas darin ziemlich stark auflöst. Wegen ihrer großen Tension bei mittleren Temperaturen sind endlich viele organische Flüssigkeiten, wie Äther oder Benzol, als Sperrmittel meistens nicht gut zu gebrauchen. Um zwecks Reduktion eines Gasvolumens auf 0° und 760 *mm* den Druck festzustellen, unter dem ein Gas steht, muß man von dem abgelesenen und auf 0° reduzierten Barometerstand die Tension der Sperrflüssigkeit, die ja dem äußeren Luftdruck entgegenwirkt, abziehen. Diese Korrektion ist gewöhnlich bei Anwendung von Quecksilber, dessen Tension bei 20° nur 0.04 *mm* Quecksilbersäule beträgt, zu vernachlässigen, fällt dagegen beim Gebrauch von Wasser, das bei 20° eine Dampfspannung von 17.4 *mm*

¹⁾ Vgl. *E. Pollacci*, Explosion eines Acetyलगasometers infolge Bildung von Acetylenkupfer. *L'Orosi*. T. 32. p. 397 (1899); *Chem. Zentralbl.* 1900. I. S. 954. — *T. Gigli*, Über die Explosion eines Acetyलगasometers. *Chem.-Ztg.* Bd. 24. S. 37 (1900); *Chem. Zentralbl.* 1900. I. S. 954. — *A. Kiesewalter*, Über die Explosion eines Acetyलगasometers. *Chem.-Ztg.* Bd. 24. S. 264 (1900); *Chem. Zentralbl.* 1900. I. S. 955. — *T. Gigli*, Nochmals über die Explosion eines Acetylenbehälters. *Chem.-Ztg.* Bd. 24, S. 458 (1900); *Chem. Zentralbl.* 1900. II. S. 30.

²⁾ Vgl. *R. Kempf*, Oxydationen mit Silberperoxyd. III. Die Oxydation von p-Benzochinon. *Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch.* Jg. 39. S. 3720 (1906).

hat, in die Wage. Noch mehr würde dies bei vielen organischen Flüssigkeiten der Fall sein.

Die gebräuchlichste Sperrflüssigkeit ist Wasser. Es löst die schwer zu Flüssigkeiten komprimierbaren Gase nur sehr wenig. Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, von denen sich Sauerstoff noch am meisten in Wasser löst, lassen sich daher über Wasser aufbewahren, ebenso Kohlenoxyd und Stickoxyd. Dagegen ist für Chlor, Kohlendioxyd, Stickoxydul, Schwefelwasserstoff, Äthylen und Acetylen Wasser nicht gut zu verwenden, und für Ammoniak, Schwefeldioxyd, Halogenwasserstoff ist es überhaupt unbrauchbar. Die folgende Tabelle gibt hierüber und über die geeigneten Sperrflüssigkeiten Aufschluß. α ist der Absorptionskoeffizient des betreffenden Gases für Wasser bei 20°, d. h. das von einem Volumen Wasser bei 20° aufgenommene Volumen des Gases (reduziert auf 0° und 760 mm), wenn der Partialdruck des Gases 760 mm beträgt. l ist derselbe Wert wie α , nur daß nicht der Partialdruck des Gases, sondern der Gesamtdruck (des Wassers und des Gases) 760 mm ausmacht. q gibt die Menge des Gases in Gramm an, die von 100 g reinen Wassers bei 20° aufgenommen wird, wenn der Partialdruck des Gases + dem Dampfdruck des Wassers bei 20° 760 mm beträgt.

Absorption (Löslichkeit) von Gasen in Wasser bei 20°¹⁾ und die geeigneten Sperrflüssigkeiten.

G a s	Formel	α bzw. l	q	Geeignete Sperrflüssigkeit
Wasserstoff	H ₂	α 0·018	0·00016	Luft, Wasser, Quecksilber
Sauerstoff	O ₂	α 0·031	0·004	Wasser, Quecksilber
Ozon	O ₃	ca. 0·8		Schwefelsäure, Quecksilber
Stickstoff	N ₂	α 0·016	0·002	Wasser, Quecksilber
Chlor	Cl ₂	l 2·26	0·73	Luft, warmes Wasser, Salzlösung
Schwefelwasserstoff	H ₂ S	α 2·67	0·398	Quecksilber
Schwefeldioxyd . .	SO ₂	α 39·37	11·29	Quecksilber
Chlorwasserstoff . .	HCl	l 442·0	72·1	Quecksilber
Bromwasserstoff . .	HBr	l 532·1 ²⁾	193·0	Quecksilber
Jodwasserstoff . . .	HJ			Luft
Ammoniak	NH ₃	α 710·6	53·5	Quecksilber
Stickoxydul	N ₂ O	α 0·63	0·121	Warmes Wasser, Quecksilber
Stickoxyd	NO	α 0·047	0·006	Wasser, Quecksilber
Stickstofftrioxyd . .	N ₂ O ₃			
Kohlenoxyd	CO	α 0·023	0·0028	Wasser, Quecksilber
Kohlendioxyd . . .	CO ₂	α 0·878	0·169	Calciumchloridlösung, Quecksilber
Äthylen	C ₂ H ₄	α 0·122	0·015	Wasser, Salzlösung, Quecksilber
Acetylen	C ₂ H ₂	α 1·03	0·12	Kochsalzlösung, Quecksilber

¹⁾ Vgl. auch *Landolt-Börnstein (Meyerhoffer)*, Physik.-chem. Tabellen, 3. Aufl., Jul. Springer, 1905.

²⁾ Bei 25°.

Für vorübergehende Aufbewahrung eines in kaltem Wasser leicht löslichen Gases wendet man gelegentlich warmes Wasser an, so z. B. für Chlor und Stickoxydul.

In manchen Fällen empfiehlt es sich, eine Öl- oder Paraffinschicht (*Paraffinum liquidum*) auf dem Sperrwasser schwimmen zu lassen, um den Absorptionsprozeß, der ja zunächst nur an der Oberfläche stattfindet, möglichst zu hemmen.¹⁾

Weit mehr zu empfehlen ist es jedoch, wenn möglich, statt Wasser eine konzentrierte Salzlösung als Sperrflüssigkeit anzuwenden. So eignet sich z. B. für Kohlendioxyd ausgezeichnet eine hochkonzentrierte Chlorcalciumlösung²⁾ ($d = 1.38$), die praktisch kein Kohlendioxyd absorbiert. Für Acetylen wendet man am besten eine konzentrierte Kochsalzlösung an. 100 cm^3 von dieser lösen bei 12° und 755 mm Druck nur 0.023 g Acetylen, während 100 cm^3 Wasser unter den gleichen Bedingungen 0.118 g absorbieren.³⁾ Mit Chlorkalium gesättigtes Wasser nimmt bei 0° $\frac{1}{3}$ weniger Chlor auf, als reines Wasser.

In der organischen Elementaranalyse (siehe diese) wird als Sperrflüssigkeit für Stickstoff konzentrierte Kalilauge benutzt. Wegen deren mit der absorbierten Kohlendioxydmenge wechselnden Tension ist es bei genaueren Arbeiten zu empfehlen, das Gas in eine Meßröhre mit reinem Wasser, dessen Dampfspannung genau bekannt ist, umzufüllen. Besonders schwere und besonders leichte Gase lassen sich auch ohne Anwendung einer Sperrflüssigkeit in luftgefüllte Gefäße einfüllen. Ist das Gas spezifisch schwerer als Luft, wie Kohlendioxyd, Jodwasserstoff, Chlor, so leitet man es in die aufrecht stehende Flasche oder dgl. ein. Die verdrängte Luft fließt dann oben ab. Bei spezifisch leichteren Gasen als Luft, z. B. bei Wasserstoff, läßt man das Gas in dem mit der Öffnung senkrecht nach unten gekehrten Gefäß emporsteigen. Die verdrängte Luft fließt dann nach unten ab. In diesen Fällen bildet also Luft die Sperrflüssigkeit. Zweckmäßiger ist es, das Gefäß, in das man ein Gas einfüllen will, vorher luftleer zu pumpen.

Bei allen sehr genauen quantitativen Arbeiten dient als Sperrflüssigkeit meistens Quecksilber, das wegen seines chemisch edlen Charakters, seiner geringen Lösungskraft für Gase und seiner minimalen Tension ein in vielen Fällen ideales, unentbehrliches Sperrmittel für Gase darstellt. Über Quecksilbergasometer siehe oben, über eine praktische Quecksilber-

¹⁾ Vgl. z. B.: *A. Stock* und *A. Nielsen*, Über die gasanalytische Untersuchung hochprozentiger Gase. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. **39**. S. 3391 (1906).

²⁾ Vgl. *Fr. Schulze*, Die volumetrische Bestimmung der Kohlensäure. Zeitschr. f. landw. Vers.-Wes. Öst. Bd. **8**. S. 70; Chem.-Ztg. Bd. **29**. Rep. S. 153 (1905). — *H. Rebenstorff*, Die Bestimmungen von Kohlendioxyd. Chem.-Ztg. Bd. **30**. S. 1114.

³⁾ *E. Müller*, Über pyrogene Zersetzung von Gasöl, Phenol und Kreosot. Journ. f. prakt. Chem. Bd. **58**. S. 22 (1898). — Vgl. auch: Bericht über die Verhandlungen der Konferenz zur Untersuchung der mit der Handhabung von Acetylen verbundenen Gefahren. Die Chem. Industrie. Bd. **20**. S. 53 (1897).

Handelt es sich um ein leicht zu verflüssigendes oder ein leicht erstarrendes Gas, z. B. um flüssiges Schwefeldioxyd oder um festes Kohlendioxyd, das man zu Pastillen gepreßt hat, so können unter gewissen Kautelen die gewöhnlichen Methoden der Volum- oder Gewichtsbestimmung (vgl. das dritte Kapitel, S. 17 ff.) Platz greifen.

In vielen Fällen ist es am bequemsten, das Gas aus gewogenen Mengen der gasentwickelnden Chemikalien darzustellen und soviel von diesen, deren Reinheitsgrad bekannt sein oder bestimmt werden muß, anzuwenden, daß gerade die gewünschte Menge Gas frei wird. So läßt sich z. B. aus einer gewogenen Menge reinen Kaliumpermanganats ohne weiteres mit Salzsäure eine bestimmte Menge Chlor entwickeln (vgl. S. 249).

Eine andere bequeme Methode, bei präparativen Arbeiten eine bestimmte Menge Chlor zur Einwirkung gelangen zu lassen, besteht darin, daß man das Reaktionsgemisch so lange mit dem Gase behandelt, bis die Gewichtszunahme eine bestimmte Höhe erreicht hat. So erhält man z. B. aus einem Gemisch von 100 g Toluol und 5 g Phosphorpentachlorid als Chlorüberträger Benzylchlorid, wenn man so lange Chlor einleitet, bis eine Gewichtszunahme um 37 g eingetreten ist.¹⁾

Beim Arbeiten mit größeren Gasmengen geschieht das Abmessen von Gasen am einfachsten mittelst Gasuhren (vgl. z. B. Fig. 410). Die kleinsten Gasuhren, wie sie sich für das Laboratorium eignen, sind die sogenannten Experimentiergasmesser (Fig. 419). Der kleinere Zeiger *A* (vgl. die Figur) gibt die wirkliche Menge des durchgegangenen Gases an, der Zeiger *B* läuft 60mal schneller und dient dazu, nach Beobachtung seines Weges während einer Minute den stündlichen Verbrauch festzustellen. Der Apparat besteht aus dem auf zwei Fußschiene *C* ruhenden Gehäuse *D*, in welchem sich eine vierkammerige Meßtrommel in Wasser oder einer anderen Sperrflüssigkeit (z. B. Glyzerin) dreht. Die Umdrehungen der Trommel werden durch Räder und Wellen auf die beiden Zeiger übertragen. Eingeleitet wird das zu messende Gas bei *F* und abgeleitet bei *L*; das Ausflußrohr trägt den durch eine Mikrometerschraube fein einstellbaren Hahn *H* und zur Ablesung des Drucks hinter dem Gasmesser das Manometer *J*. An Stelle der Kapsel *K* kann bei Untersuchung brennbarer Gase eine Brennertülle aufgesetzt werden. Die Gasuhr wird durch Eingießen der Sperrflüssigkeit bei *M* gefüllt. Die Horizontalstellschrauben *O* und eine Dosenlibelle auf dem Gehäuse dienen zur richtigen Einstellung des Instruments. Manche Gasuhren geben automatisch den Durchgang je eines Liters Gas durch ein Glockensignal an.

¹⁾ Vgl. *Emil Fischer*, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate. F. Vieweg & Sohn, Braunschweig. 7. Aufl. 1905. S. 33.

befindlichen Schrauben in die richtige Entfernung vom Beobachtungsobjektiv gebracht (etwa $\frac{2}{10}$ mm).

Die Cuvette wird in der Weise benutzt, daß man zunächst das Objektiv mit der Cuvette vom Stativ abschraubt, dann zwischen das Quarzfenster c_1 und das Mikroskopobjektiv die Immersionsflüssigkeit bringt. Etwa überfließende Flüssigkeit ist von dem vorderen Fenster sorgfältig zu entfernen. Sodann wird die Cuvette mit einer stark verdünnten trüben Flüssigkeit gefüllt (verdünnte Milch, Gummigutttrübung, käufliches kolloidales Silber), und zwar so, daß alle Luft aus dem Apparat entfernt ist. Dann wird Objektiv mit Waschapparat wieder an das Stativ angesetzt und nunmehr das Beobachtungsobjektiv auf die Spitze des Beleuchtungskegels, der in der trüben Flüssigkeit leicht zu finden ist, eingestellt, d. h. auf die engste Einschnürung des letzteren. Nachdem die Einstellung bewirkt ist, braucht man nur die Einstellungsflüssigkeit durch Öffnen des an dem Schlauch der Cuvette befindlichen Quetschhahnes zu entfernen und dann mit destilliertem Wasser so lange nachzuwaschen, bis alle trübenden Teilchen aus der Cuvette entfernt sind. Dann wird die Cuvette mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt, eventuell bei quantitativen Versuchen nach vorherigem Ausspülen der Cuvette mit der Untersuchungsflüssigkeit. Das gewöhnliche destillierte Wasser ist zwar nicht optisch leer; es kann aber doch zu den ultramikroskopischen Untersuchungen in der Regel benutzt werden, da die Teilchen nur in sehr geringer Menge vorhanden sind, so daß sie tatsächlich nicht weiter stören. Für subtile Arbeiten muß man durch mehrmalige Destillation und langes Absitzenlassen unter Staubabschluß das Wasser reinigen.

Als Demonstrationslösung ist in erster Linie kolloidale Goldlösung zu empfehlen. Die Vorschriften zu ihrer Herstellung sind von *Zsigmondy* gegeben.¹⁾

Herstellung der kolloidalen Goldlösung. Ein wesentliches Erfordernis für die Herstellung kolloidaler Goldlösungen ist destilliertes Wasser von genügender Reinheit. Die Spuren von Kolloiden, welche in käuflichem destilliertem Wasser fast stets enthalten sind, können die Gewinnung eines hochroten Goldhydrosols vollkommen verhindern. Man verwende daher ein durch einen Silberkühler nochmals destilliertes käufliches destilliertes Wasser (geeignete Silberrohren liefert W. C. Heraeus in Hanau).

120 cm³ von diesem Wasser werden in einem Gefäß von Jenaer Glas (300—500 cm³) zum Sieden erhitzt. Während des Erwärmens werden 2·5 cm³ einer Goldchlorid-Chlorwasserstofflösung, welche 6 g AuCl₃·H₂O (Aur. krystall. flavum Merck) in einem Liter Wasser enthält und 3—3·5 cm³ einer Lösung von reinstem Kaliumkarbonat (0·18 normal) hinzugegeben. Gleich nach dem Aufkochen fügt man unter lebhaftem Umschwenken 3 bis

¹⁾ *R. Zsigmondy*, Über mikroskopische Goldkeime. Zeitschr. f. physikal. Chemie. Bd. 56. S. 65—76 (1906). — S. ferner *R. Zsigmondy* und *F. N. Schulz*, Die Goldzahl und ihre Verwertbarkeit zur Charakterisierung von Eiweißstoffen. Hofmeisters Beiträge. Bd. 3. S. 137—160 (1902).

3·5 cm^3 einer verdünnten Lösung von Formaldehyd (0·3 cm^3 käufliches Formol in 100 cm^3 Wasser) schnell, aber portionenweise hinzu, am besten nach Entfernung der Flamme. Wenn alles in Ordnung ist, dann erfolgt in wenigen Sekunden, spätestens nach einer Minute, die Reaktion, es tritt zunächst eine blasse rote Farbe auf, die dann in kurzer Zeit intensiv hochrot wird.

Eine gut bereitete Goldlösung soll folgende Eigenschaften haben: Sie soll, bei Tageslicht betrachtet, im auffallenden wie im durchfallenden Licht ungetrübt erscheinen und hochrot gefärbt sein. Sie soll sich zum Kochen erhitzen lassen, ohne Gold abzuscheiden. Auch bei längerem Stehen soll die Lösung völlig klar bleiben. Auftreten von schwach bräunlicher Farbe, im auffallenden Licht erkennbar, rührt von kleinen Mengen größerer Goldteilchen her. Rotviolette oder blauviolette Färbungen zeigen, daß beträchtlichere Mengen von Gold sich in gröberen Teilchen abgeschieden haben. Solche Lösungen setzen in der Regel schon nach kürzerem Stehen metallisches Gold als blauschwarzen Bodensatz ab.

Nach einer anderen Vorschrift von *Zsigmondy*¹⁾ kann man statt des Formaldehyds in der Wärme einige Tropfen einer ätherischen Phosphorlösung bei gewöhnlicher Temperatur als Reduktionsmittel verwenden.

Zur ultramikroskopischen Untersuchung kann man die so erhaltenen Goldlösungen auf das Zehnfache mit Wasser verdünnen.

Die ultramikroskopische Untersuchung dient nicht nur zur Feststellung, daß reflektierende Teilchen vorhanden sind, sondern es lassen sich aus der Farbe, der Art der Bewegung, der Auszählung der Menge u. a. m. auch Schlüsse ziehen auf die Teilchengröße. Ein Bild der Teilchen gibt der Apparat im Gegensatz zum gewöhnlichen Mikroskop nicht. Die Sichtbarmachung der ultramikroskopischen Teilchen beruht nicht auf einer stärkeren Vergrößerung, was schon daraus hervorgeht, daß das Beobachtungsmikroskop nur ein verhältnismäßig schwaches Objektiv (*D*) trägt.

Die Verwertbarkeit der ultramikroskopischen Untersuchung sei an der Hand einiger praktischer Beispiele illustriert.

Ultramikroskopische Untersuchung der Milch. *A. Kreidl* und *A. Neumann*²⁾ untersuchten zunächst die Milch verschiedener Tiere auf ultramikroskopisch sichtbare Partikelchen. Sie benutzten dabei eine einfachere Einrichtung zur Ultramikroskopie (einen von *Karl Reichert* in Wien konstruierten Spiegelkondensor³⁾), die es gestattet, im einfachen mikro-

¹⁾ S. bei *R. Zsigmondy* sowie bei *Schulz* und *Zsigmondy*, l. c. S. 286.

²⁾ *Alois Kreidl* und *Alfred Neumann*, Ultramikroskopische Beobachtungen über das Verhalten der Kaseinsuspension in der frischen Milch und bei der Gerinnung. *Pflügers Archiv*. Bd. 123. S. 523—539 (1908).

³⁾ Derartige Apparate sind weniger leistungsfähig wie das eigentliche Ultramikroskop von *Siedentopf* und *Zsigmondy*; sie genügen aber für viele Zwecke, wie die zahlreichen Ergebnisse der oben erwähnten Untersuchung zeigen. Die Firma Zeiss konstruiert für solche Zwecke einen Wechselkondensor nach *Siedentopf* zur Dunkelfeldbeleuchtung durch Abblendung im Objektiv sowie einen Paraboloidkondensor nach *Siedentopf*. Den Strahlengang im Paraboloidkondensor erläutert Fig. 423. Genauere Beschreibung

wie sie *Römer*, *Much* und *Siebert*¹⁾ vorgeschlagen haben, gehört jedoch eine selten realisierbare Gleichartigkeit der Versuchsbedingungen, da der Teilchengehalt einer Eiweißlösung von den verschiedensten Momenten beeinflusst wird, z. B. von der Reaktion, dem Salzgehalt u. a. m. Setzt man zu einer Glykogenlösung von einer Konzentration, welche die Sichtbarmachung ultramikroskopischer Teilchen ermöglicht, Diastaselösung, so kann man in wenigen Minuten das Verschwinden der ultramikroskopischen Teilchen beobachten. Dasselbe ist der Fall, wenn man Eiweißlösungen mit Pepsin verdaut. Bei sehr verdünnten Eiweißlösungen, die infolge der starken Verdünnung nur noch einzelne ultramikroskopische Teilchen im Gesichtsfeld zeigen, tritt nach dem Kochen eine wesentliche Zunahme der ultramikroskopischen Teilchen ein (*Rählmann*, *Michaelis*²⁾). *Michaelis* schließt daraus, daß in jeder Eiweißlösung das Eiweiß in zwei verschiedenen Zustandsphasen enthalten ist, erstens in auflösbarer Form optisch durch das Ultramikroskop, zweitens als unauflösbare Trübung.

Aus dem Auftreten charakteristischer ultramikroskopischer Teilchen im Blute nach bestimmter Ernährung schlossen *Neumann*³⁾ sowie *Oshima*⁴⁾ auf deren Zusammenhang mit der Fettresorption. Die aufgezählten Beispiele mögen als Erläuterung für die mannigfaltige Anwendbarkeit des Ultramikroskopes dienen.

selbe, ebenda. S. 862—864. — Derselbe, Neue ultramikroskopische Untersuchungen über Eiweiß, organische Farbstoffe, über deren Verbindung und über die Färbung organischer Gewebe. *Pflügers Archiv*. Bd. 112. S. 128—171 (1906).

¹⁾ *Römer*, *Much* und *Siebert*, Ultramikroskopische Untersuchungen. *Zeitschr. f. diät.-physikal. Therapie* (1904). XVIII. S. 94.

²⁾ *L. Michaelis*, Ultramikroskopische Untersuchungen. *Virchows Archiv*. Bd. 170. S. 195—208 (1905).

³⁾ *A. Neumann*, Über die Beobachtung des resorbierten Fettes im Blute mittelst des Ultrakondensors. *Zentralbl. f. Physiol.* S. 102—104 (1907).

⁴⁾ *Oshima*, Über das Vorkommen von ultramikroskopischen Teilchen im fötalen Blute. Ebenda. S. 297—301 (1907).

Elementaranalyse.

A. Einleitung. Qualitativer Nachweis der einzelnen Elemente.

Von **Carl Brahm**, Berlin und **J. Wetzel**, Berlin.

Die organischen Verbindungen enthalten, wie bekannt, von der ziemlich bedeutenden Zahl der überhaupt vorkommenden Elemente verhältnismäßig nur wenige. Der wesentlichste und charakteristischste Bestandteil ist der Kohlenstoff. Neben Kohlenstoff enthalten alle natürlich vorkommenden, ebenso auch der überwiegend größte Teil der künstlich dargestellten organischen Verbindungen, als weiteren Bestandteil Wasserstoff. Viele organische Körper enthalten außer Kohlenstoff und Wasserstoff noch Sauerstoff, andere nicht minder zahlreiche auch Stickstoff, wieder andere auch Schwefel und Phosphor.

Da die überwiegende Menge der organischen Verbindungen nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff besteht, so kann es bei dieser Gleichartigkeit der Elementarbestandteile nicht überraschen, wenn diese Verbindungen in seltenen Fällen sich nur durch Reaktionen auszeichnen, die auf qualitativem Wege schon die Natur und die Zusammensetzung erkennen lassen. Aus diesem Grunde bedarf es in den meisten Fällen einer vollständigen quantitativen Bestimmung der einzelnen Bestandteile. Die hierzu benutzten Methoden unterscheiden sich wesentlich von denen der Analyse der Mineralsubstanzen. Man bezeichnet die Methode der quantitativen Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs, Sauerstoffs und Stickstoffs als organische Elementaranalyse. Sie bezweckt, die organischen Verbindungen in diejenigen Elemente zu zerlegen, welche sie zusammensetzen, um dieselben dann in geeigneter Form zur Wägung zu bringen.

Da es bei den meisten organischen Substanzen nicht schwierig ist, dieselben vollständig in bestimmt charakterisierte, leicht von einander zu trennende und sichere Gewichtsbestimmung zulassende Zersetzungsprodukte überzuführen, so ist die organische Elementaranalyse in der Regel eine der leichteren Aufgaben der analytischen Chemie. Da weiterhin bei der geringen Anzahl der die organischen Körper konstituierenden Elemente die Zersetzungsprodukte, mit denen man zu tun hat, stets dieselben

durch Geruch, Reaktion und Nebelbildung mit Halogenwasserstoffsäuren zu erkennen ist. Sollte man durch diese Reaktionen nicht völlige Gewißheit erlangen können, so wird jeder Zweifel beseitigt, wenn man eine etwas größere Menge der Substanz in einem kurzen Rohre mit einem Überschuß von Natronkalk erhitzt, die Verbrennungsprodukte in verdünnte Salzsäure leitet, diese im Wasserbade abdampft, den Rückstand mit wenig Wasser aufnimmt, die Lösung nach Zusatz von Platinchlorid im Wasserbade bis fast zur Trockne verdampft und den Rückstand mit Alkohol behandelt. Löst sich der Rückstand ohne Zurücklassung von Ammoniumplatinchlorid, so war die Substanz stickstofffrei. Am empfindlichsten ist das von *Lassaigne*¹⁾ vorgeschlagene Verfahren, welches sich darauf gründet, daß beim Glühen einer stickstoffhaltigen organischen Substanz mit Kalium oder Natrium ein Cyanalkalimetall entsteht. Das Verfahren führt man folgendermaßen aus.

Man erhitzt in einem kleinen engen Reagenzglase 10—20 mg der fraglichen Substanz mit etwa der 10fachen Menge gut abgetrockneten und durch Eintauchen in Äther von Petroleum befreiten Kalium bis zum Glühen des Röhrchens. Sehr zweckmäßig erwärmt man das Röhrchen von der Mitte aus nach dem Boden zu. Hat man es mit leicht flüchtigen Substanzen zu tun, so muß man durch Anwendung eines langen Röhrchens dafür sorgen, daß die an den kälteren Teilen sich kondensierende Substanz immer wieder auf das erhitzte Kalium zurückfließt, bis die Zerstörung vollständig ist. Dann taucht man das Reagenzglas noch heiß in ein kleines Becherglas, das ungefähr 5 cm³ destilliertes Wasser enthält. Hierbei zerspringt das Reagenzglas. (Vorsicht hierbei!) Die entstehende alkalische Flüssigkeit wird filtriert, mit etwa 2—5 Tropfen Kalilauge versetzt und dann 2 Tropfen kalt gesättigter Eisenvitriollösung und 1 Tropfen Eisenchloridlösung hinzugefügt und kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten säuert man mit Salzsäure an. Man hüte sich vor zu großem Salzsäureüberschuß, da kleine Mengen Berlinerblau in starker Salzsäure sich vollständig unter Verschwinden der blauen Farbe auflösen. Eine entstehende Blaufärbung oder blaugrüne Färbung oder ein solcher Niederschlag, der eventuell erst nach längerer Zeit auftritt, gibt den Stickstoffgehalt zu erkennen. Bei ganz geringen Stickstoffmengen wird die Flüssigkeit zweckmäßig filtriert und an dem blauen Filterrückstand der Stickstoffgehalt nachgewiesen. Sehr empfehlenswert ist ein Parallelversuch mit einer stickstoffhaltigen Substanz!

Schwefelhaltige Substanzen zeigen übrigens die Berlinerblaureaktion nur dann, wenn man eine verhältnismäßig große Menge Alkalimetall angewendet hat. Substanzen, die ihren Stickstoff schon bei niedrigen Temperaturen vollständig entweichen lassen, z. B. Diazoverbindungen, zeigen die Reaktion überhaupt nicht, denn der darin enthaltene Stickstoff ist schon

¹⁾ *Lassaigne*, Mémoire sur un procédé simple pour constater la presence de l'azote dans les quantités minimales de matière organique. Compt. rend. T. 16. p. 387—391 (1843).

die Substanz Karbonate der Alkalien oder alkalische Erden enthält und nicht nach der gewöhnlichen Methode untersucht werden darf. Einzelheiten siehe bei der Beschreibung der quantitativen Bestimmung (S. 312).

B. Quantitative Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff.

Analyse von Verbindungen, die aus Kohlenstoff und Wasserstoff oder aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen.

Das Prinzip der Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs besteht in der vollständigen Verbrennung einer abgewogenen Menge der Substanz und Ermittlung des Gewichtes ihrer Verbrennungsprodukte. Der Kohlenstoff wird in Gestalt von Kohlendioxyd, der Wasserstoff als Wasser gewogen. *Liebig* gab diesem Prinzip im Jahre 1831 die vollkommene und einfache Ausführungsform, die noch heute, nur mit unwesentlichen Modifikationen, angewendet wird. Ist die Summe des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs gleich dem Gewichte der verbrannten Substanz, so enthält dieselbe keinen Sauerstoff, ist sie geringer, so drückt die Differenz die Menge des letzteren aus.

Das wichtigste Moment zur Erzielung brauchbarer Analysenzahlen ist die absolute Reinheit der zu untersuchenden Substanz. Kein Mittel darf vernachlässigt werden, um sich über die Abwesenheit fremder Stoffe zu vergewissern. Feste Substanzen sind mehrmals umzukristallisieren und durch den Schmelzpunkt zu kontrollieren. Die aus einem Lösungsmittel beim Abkühlen ausgeschiedenen Kristalle werden auf einem glatten Filter gesammelt und zunächst lufttrocken gemacht. Dies erzielt man am besten dadurch, daß man die auf einem Filter oder einem Uhrglas befindliche Substanz mit einem Trichter bedeckt, gleichzeitig aber für den Zutritt der Luft dadurch sorgt, daß man den Trichter auf 3 Korkscheiben aufsetzt. Sehr empfehlenswert ist auch das Trocknen auf einer staubfreien, porösen Tonplatte. Bei Substanzen, die außer Kohlenstoff und Wasserstoff noch andere Elemente enthalten, empfiehlt es sich, eine größere Menge reinen Ausgangsmateriales herzustellen, um alle Bestimmungen möglichst mit derselben Substanz ausführen zu können.

Viele Körper enthalten bekanntlich Wasser, das als Kristallwasser ihnen eigentümlich ist. Dieses ist nicht mit dem variablen, anhängenden Wasser zu verwechseln, das man zweckmäßig als Feuchtigkeit bezeichnet. Es ist klar, daß man von der wirklichen Menge einer Substanz keinen richtigen Begriff bekommen kann, wenn man nicht diese veränderliche Menge Wasser entfernt hat. Alle zur Analyse bestimmten Körper müssen daher bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden.

Für die Richtigkeit der Resultate ist diese Operation von der größten Wichtigkeit, besonders wenn man bedenkt, daß ein Feuchtigkeitsgehalt gleichbedeutend einem Verlust an Kohlensäure ist. Viele der bei der

Neuerdings werden von *Kempf*¹⁾ (Fig. 427) Glühschiffchen mit quer zur Längsachse gestellten Abteilungen empfohlen, die sich besonders bei der Analyse leicht verpuffender Stoffe, z. B. von Nitrokörpern, sehr gut bewährt haben. Um zu vermeiden, daß bei der Abwägung der Substanz dieselbe Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, bedient man sich zweckmäßig eines durch Glasstöpsel verschließbaren Wägeröhrchens (Fig. 428). Das Wägeröhrchen + Schiffchen wird jetzt zur Wägung gebracht, die Substanz eingefüllt und durch erneutes Wägen das Gewicht der Substanzmenge bestimmt. Das Röhrchen + Schiffchen wird in den Exsikkator zurückgebracht, der Stöpsel entfernt und so lange getrocknet, bis Gewichtskonstanz eingetreten ist.

Liegen Substanzen zur Analyse vor, welche Kristallwasser enthalten oder solche, welche das Wasser mit großer Hartnäckigkeit zurückhalten, so nimmt man die Trocknung am besten im luftverdünnten Raume vor und unterstützt den Trockenprozeß durch Erwärmung. In Fig. 429 ist ein Vakuumtrockenapparat abgebildet, der sich sehr gut bewährt hat. Die angeschliffene Birne ist mit Phosphorpentoxyd gefüllt und zweckmäßig, um ein Verstäuben zu verhindern, durch Glaswolle verschlossen (Fig. 428).

Als gebräuchlichste Heizflüssigkeiten dienen: Alkohol (Temperatur ca. 80°), Wasser (100°), Toluol (ca. 105°), Xylol (ca. 130°), Cumol (ca. 150°).

Quantitative Bestimmung von C und H nach Liebig.

Verbrennung im offenen Rohr.

Vorbereitungen zur Analyse.

Als Verbrennungsrohr dient ein beiderseits offenes Rohr aus Jenerser Glas von 14—16 mm Durchmesser, das 12—15 cm länger ist als der benutzte Ofen. Zunächst werden die scharfen Kanten der Verbrennungsröhre in der Gebläseflamme abgerundet: die Röhre dann durch Auswischen mit Filtrierpapier oder einem Lappen vollständig von Staub und Feuchtigkeit befreit. Man schiebt dann eine kurze,



Fig. 430.



Fig. 431.

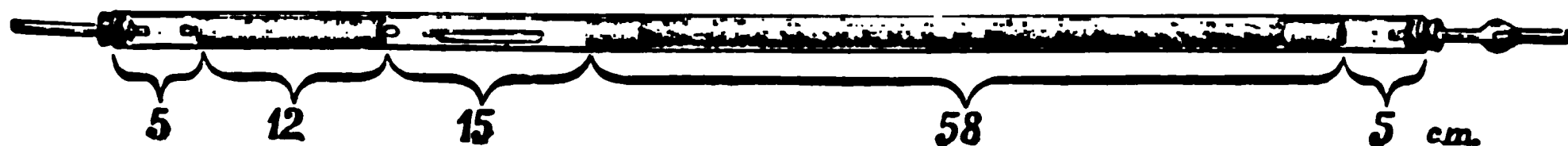


Fig. 432.

2—3 cm lange Spirale aus Kupferdrahtnetz, die nicht zu eng, aber andererseits

¹⁾ *Richard Kempf*, Ein neues Glühschiffchen für die Elementaranalyse. Chem.-Ztg. Bd. 33. S. 50 (1909).

5—10 Gasblasen von ihnen zurückgehalten werden, um sich zu einer größeren Blase zu vereinigen und erst dann in das nächste Absorptionsgefäß überzugehen. Das Gas wird dadurch gezwungen, eine wesentlich längere Zeit mit der Kalilauge in Berührung zu bleiben.

Das Füllen des Kaliapparates geschieht mit 40%iger Kalilauge (2 Teile KOH + 3 Teile destilliertes Wasser). Man bringt den einen Schenkel des Apparates in die in einem Schälchen befindliche Kalilauge und saugt



Fig. 436.

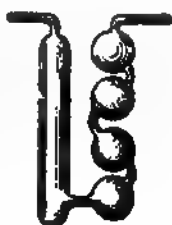


Fig. 437.

Fig. 438.

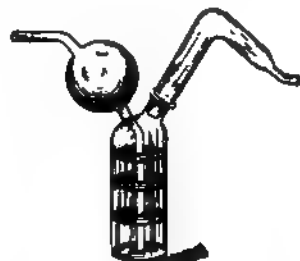


Fig. 439.

am anderen Ende an. Um zu verhindern, daß Lauge in den Mund gelangt, wird zweckmäßig eine leere Waschflasche eingeschaltet. Die drei unteren Kugeln werden $\frac{3}{4}$ mit Lauge gefüllt, dann wird das Rohr, das in die Kalilauge eintaucht, gereinigt, indem man es mehrfach mit Stückchen zusammengerolltem Filtrierpapier ab- und auswischt, im übrigen wird der ganze Apparat auf das sorgfältigste gereinigt. Ebenso wie das Chlorcalciumrohr wird auch der gefüllte Kaliapparat verschlossen.

Bevor die Absorptionsapparate gewogen werden, sind sie mindestens eine Stunde im Wägezimmer zu belassen. Ein Abwischen der Apparate kurz vor der Wägung ist zu vermeiden, da es zu Fehlern Veranlassung gibt. Nach zwei bis drei Verbrennungen ist der Kaliapparat neu zu füllen.

Das Chlorcalciumrohr wird mittelst des an der Kugelseite befindlichen Ansatzröhrchens mit der Verbrennungsröhre derart verbunden, daß das Ende des Glasröhrchens nur ganz wenig

Fig. 440.

(2 mm) aus dem Kautschukstopfen herausragt. Durch ein 4—5 cm langes Stück Kapillarschlauch wird das Chlorcalciumrohr mit dem zur Kohlensäureabsorption bestimmten Kaliapparat Glas an Glas verbunden. An den Kaliapparat schließt sich noch ein Röhrchen an, welches mit gleichen Teilen von frisch ausgeglühtem Natronkalk und Chlorcalcium gefüllt ist. Es ist mit dem Kaliapparat entweder durch einen Schliff oder vermittelst eines kurzen Schlauches verbunden. Bei der Ausführung einer Verbrennung wird mit diesem

brennen. Es empfiehlt sich hierbei, die Verbrennungsdauer etwas länger auszudehnen. Liegen Körper zur Untersuchung vor, die eine so schwer verbrennliche Kohle hinterlassen, daß selbst im Sauerstoffstrome die Ver-

brennung nicht vollständig gelingt, so kommt man am besten zum Ziel, wenn man die Substanz im Schiffchen noch mit feinem Kupferoxyd bedeckt. Zum Schluß der Verbrennung wird in der gleichen Weise, wie oben beschrieben, verfahren.

Verbrennung flüssiger Körper.

Der Gang der Analyse flüssiger Körper ist am leichtesten und gibt die genauesten Resultate. Schwerflüssige Flüssigkeiten können genau so, wie feste Körper, direkt in das Porzellan- oder Platinschiffchen eingewogen werden. Mittelschwer flüssige Substanzen wägt man am besten in einem Glaskügelchen mit weiter Kapillare ab (Fig. 446). Um zu verhüten, daß Kohle im Kügelchen eingeschlossen zurückbleibt, bringt man vor der Wägung der Substanz einige Körnchen chlorsaures oder überchlorsaures Kali in das Kügelchen.

Sehr leicht flüchtige Substanzen werden in Glaskügelchen eingeschlossen gewogen (Fig. 447). Die Glaskugeln werden in der folgenden Art angefertigt. Man zieht eine etwa 30 cm lange, 8 mm weite Glasröhre zu einer Kapillare aus, wie dies Fig. 448 zeigt, schmilzt bei d ab und bläst das untere Ende A zu einer Kugel aus (Fig. 449). Durch Abschneiden bei β ist das Kügelchen fertig. Man wägt diese Kugeln zunächst leer, füllt dann die Flüssigkeit ein, schmilzt zu und wägt wieder. Das Füllen geschieht derart, daß man das Kügelchen über einer kleinen Gasflamme



Fig. 446.

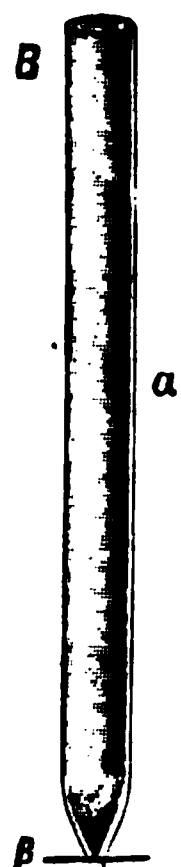


Fig. 448.



Fig. 449.

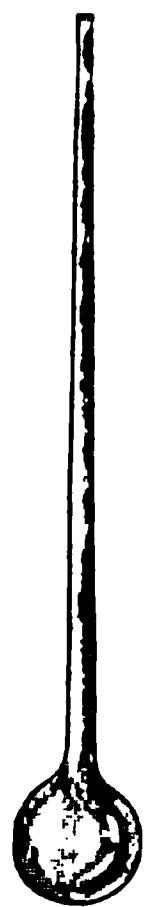
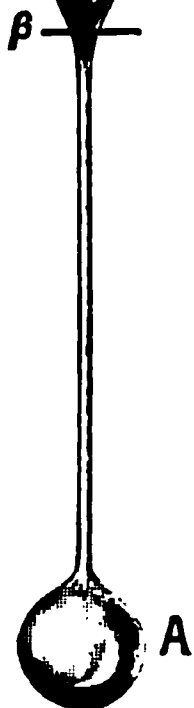
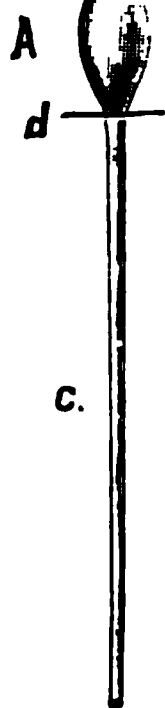


Fig. 447.



ein wenig erwärmt und dann seine Spitze in die zu untersuchende Flüssigkeit taucht. Beim Erkalten tritt ein Teil davon hinein. Ist die Flüssigkeit minder flüchtig, so dringt zuerst nur wenig in das Kügelchen ein. Erhitzt man die Kugel neuerdings, so daß der eingedrungene Tropfen in Dampf verwandelt

brennungsrohre vorgeschaltet wird. Beide Schenkel sind oben durch ein mit einem Hahn versehenes Rohr verbunden, um bei geöffnetem Hahn einen Nebenzweig für den Gasstrom herzustellen. Das Kügelchen wird durch Aufdrücken eines im durchbohrten Gummistopfen beweglichen dicken Glasstabes zertrümmert. Die untere Biegung des U-Rohres ist mit starken Glascherben angefüllt. Der Apparat von *Marek* ist aus Fig. 450 ersichtlich.

A hat einen Inhalt von etwa 80 cm³. *B* ist ein dicker Eisendraht mit angenieteter, runder Eisenplatte *d*. *F* ist eine etwa 1 cm lange Rolle aus dickem Eisendrahtnetz. *C* ist ein Dreiwegehahn. Das Rohr *T*, welches in den Kautschukstopfen des Verbrennungsrohres eingeführt wird, ist, um die Entzündung des explosiven Gemisches möglichst zu verhindern,

mit Tressensilber gefüllt. Nachdem das dünnwandige Glaskügelchen *S* (nach Anfeilen seiner beiden Kapillaren) mit der Substanz in das Rohr *A* gebracht ist, wird der Hahn *C* so gestellt, daß der Luft- und zuletzt der Sauerstoffstrom von *a* nach *c*, *A* und *T* gelangt. Sofort, eventuell nach Durchleiten von Luft bzw. Sauerstoff, wird der Hahn in die aus der Figur ersichtliche Stellung gebracht, das Kügelchen durch Herunterdrücken der Eisenplatte zerschlagen und das Sauerstoffgas weiter durchgeleitet. Nach etwa 1/2 bis

Fig. 450.

1 Stunde wird der Hahn um 90° nach links gedreht und der Sauerstoff noch etwa 1/2 Stunde lang hindurchgeleitet. Dieser wird dann durch einen Luftstrom verdrängt, wobei man den Apparat und den hinteren leeren Teil der Verbrennungsröhre, um etwa adhärerende gasförmige Substanz der Verbrennung zuzuführen, auf entsprechende Weise erwärmt.

Abänderungen der organischen Analyse in besonderen Fällen.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs ist in allen organischen Verbindungen, welche nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, nach den bisher beschriebenen Methoden ausführbar. Sobald aber noch andere Elemente vorhanden sind, welche einen wesentlichen Bestandteil der organischen Verbindung ausmachen, z. B. Stickstoff und Schwefel in vielen physiologischen Stoffen, oder solche, welche damit zu einer leicht trennbaren Verbindung vereinigt sind, wie z. B. die Salze der or-

Explosive Substanzen, z. B. gewisse Nitroverbindungen, lassen sich nach obiger Methode noch recht gut verbrennen, wenn man für eine genügende Verteilung im Verbrennungsrohre sorgt. Zu diesem Zwecke eignen sich die *Murmannschen*¹⁾ und *Kempfschen* Verbrennungsschiffchen mit Querwänden (vgl. S. 297). Hierdurch wird es ermöglicht, daß jeder Teil der Substanz beim Schmelzen in jener Zelle des Schiffchens bleiben muß, worin es sich befand. Es ist dadurch unmöglich, daß der geschmolzene Teil sich

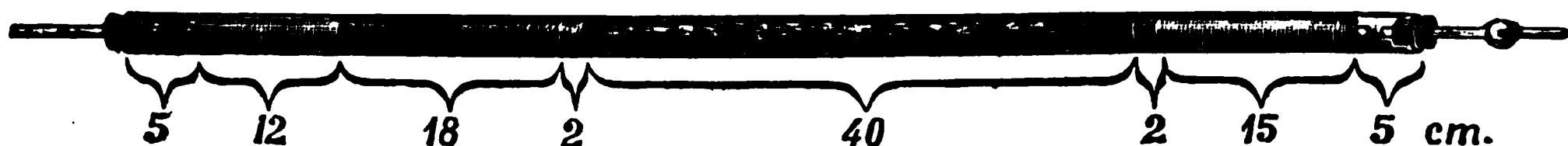


Fig. 451.

in den noch nicht geschmolzenen wie ein Docht hineinziehen kann. Ist die Zersetzungstemperatur erreicht, so tritt zunächst nur bei einem kleinen Teil Zersetzung ein und die dabei entstehende geringe Verpuffung ist nicht schädlich. Viel zweckmäßiger ist es übrigens, wenn man die Substanz anstatt im Schiffchen mit Kupferoxyd gemischt verbrennt. Das Verbrennungsrohr wird genau so vorbereitet, wie bei Benutzung eines Schiffchens, nur

mit dem Unterschiede, daß der leere Raum von 15–20 cm, den sonst das Schiffchen einnimmt, mit feinem Kupferoxyd ausgefüllt wird (s. Fig. 451). Man glüht die Röhre, wie gewöhnlich, im Luftstrome aus, läßt sie beinahe erkalten, zieht die Kupferoxydspirale heraus und schüttet $\frac{3}{4}$ des feinen Kupferoxyds auf ein reines Kartenblatt. Aus einem etwa 15 cm langen, an einem Ende zugeschmolzenen Wägeröhrchen (Fig. 452) gießt man vorsichtig die zur Verbrennung anzuwendende Substanzmenge in das Verbrennungsrohr, mischt dieselbe mit einem korkzieherartig gedrehten Messingdraht (Mischdraht) (Fig. 453) sehr sorgfältig, spült ihn im Rohre mit dem herausgeschütteten Kupferoxyd ab und fügt die Kupferoxydspirale ein. Das Wägeröhrchen wird zurückgewogen und aus der Differenz zwischen der ersten Wägung und Substanz und der des leeren Röhrchens die angewandte Substanzmenge gefunden. Sodann wird in dem in der Röhre befindlichen feinen Kupferoxyd durch vorsichtiges Aufklopfen auf einem Holztisch eine Rinne gebildet.

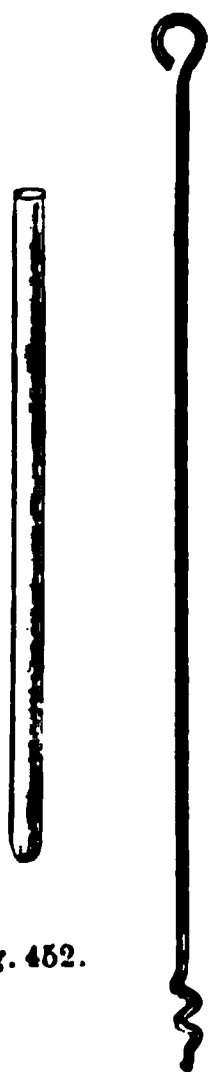


Fig. 452.

Fig. 453.

Nun wird zu Beginn der Verbrennung zuerst die am vorderen Ende der Verbrennungsröhre befindliche metallische Kupferspirale zum Glühen erhitzt und dann wie gewöhnlich mit dem Erhitzen der Röhre nach der Substanz hin fortgeschritten. Wenn der vordere Teil des Verbrennungsrohres im Glühen ist, wird sein hinteres Ende von der Kupferoxydspirale an zum Glühen gebracht und allmählich bei offenen Kacheln mit dem Erhitzen des feinen

¹⁾ *Ernst Murmann*, Verbrennungsschiffchen mit Abteilungen. Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. 36. S. 380 (1897).

kleinkörniges Bleichromat. Man hat nur dafür Sorge zu tragen, daß die vorderen 5—10 *cm* (etwa eine Schicht von 2—3 Flammen) unmittelbar vor der reduzierten Kupferspirale des Bleichromates nicht erhitzt werden, da auch Bleisulfat nicht vollständig glühbeständig ist.

Liegen phosphorhaltige Verbindungen zur Verbrennung vor, so wird die Substanz im Schiffchen am besten mit Kaliumdichromat bedeckt verbrannt.

Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in organischen Substanzen, welche anorganische Bestandteile enthalten.

Bei organischen Substanzen, die anorganische Bestandteile enthalten, muß man zuerst den Gehalt an letzteren feststellen, ehe man die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung ausführt, da man ja sonst die Menge des in der Substanz enthaltenen organischen Körpers nicht kennt, aus dessen Bestandteilen die Kohlensäure und das Wasser sich bildeten, und man nicht in der Lage ist, die Menge des Sauerstoffs aus der Differenz zu bestimmen. Hat die Vorprüfung einer Substanz die Anwesenheit eines Rückstandes ergeben, welcher beim Übergießen mit Säuren Kohlensäure entwickelt, so ist die Verbrennung zu modifizieren, weil nicht sämtliche Kohlensäure im Kaliapparat gefunden wird, da ein Teil der Kohlensäure in dem Rückstand in gebundenem Zustand zurückbleibt. Besonders trifft dies bei den Verbindungen organischer Säuren mit Alkalien oder Erdalkalien zu. Um bei der Verbrennung solcher Verbindungen mit Kupferoxyd die gesamte Kohlensäure zu gewinnen, empfiehlt es sich, der Mischung von Kupferoxyd und der organischen Substanz ein Gemenge von Bleichromat und Kaliumdichromat (4 + 1) zuzusetzen. Noch empfehlenswerter ist es, die Substanz im Schiffchen mit Kaliumdichromat überschichtet zu verbrennen. Durch die Chromsäure wird die Kohlensäure in dem entstehenden Alkalikarbonat freigemacht und sämtlicher Kohlenstoff kann dann in Form von Kohlensäure im Kaliapparate gefunden werden. Besteht der Rückstand aus Kieselsäure oder anderen organischen Substanzen, so läßt sich der Aschengehalt durch Zurückwiegen des Schiffchens quantitativ bestimmen, jedoch ist dabei jede Verunreinigung mit dem Kupferoxyd zu vermeiden. Um dies zu erreichen, empfiehlt es sich, ein neu gefülltes Verbrennungsrohr zu verwenden, und an Stelle der Kupferoxydspirale eine einerseits geschlossene, mit einer Öse versehene offene Röhre aus schwer schmelzbarem Glase in das Verbrennungsrohr einzufügen. Das offene Ende schiebt man bis auf 5 *cm* an das Schiffchen heran und legt vor das gekörnte Kupferoxyd einen Pfropfen von ausgeglühtem Asbest. Auch die *Dennstedtschen* Einsatzröhren sind gut zu dem gleichen Zwecke zu verwenden.

Verbrennung im Bajonettrohr.

Da in einigen Laboratorien die Kohlenwasserstoffbestimmung mit Kupferoxyd im Bajonettrohre ausgeführt wird, sei die Methodik hier kurz beschrieben. Das für diese Methode benötigte Verbrennungsrohr ist eine hinten geschlossene Röhre, welche so ausgezogen ist, wie dies nebenstehende Fig. 454 darstellt.

C. Quantitative Bestimmung des Stickstoffs in organischen Verbindungen.

Das Prinzip des bei der Analyse stickstoffhaltiger Substanzen einzuschlagenden Verfahrens ist folgendes: Man bestimmt in einer Portion der Substanz den Kohlenstoff als Kohlensäure und den Wasserstoff als Wasser mit Hilfe der vorher beschriebenen Methoden. Die Bestimmung des Stickstoffs ist der Gegenstand einer besonderen Operation, bei welcher auf die anderen Elemente keine Rücksicht genommen wird.

Für wissenschaftliche Zwecke kommen zur quantitativen Stickstoffbestimmung nur 2 Methoden in Betracht: das Verfahren von *Dumas* und das von *Kjeldahl*.

Methode von Dumas.

Das Verfahren beruht auf der von *Gay-Lussac*, *Liebig* und anderen anfangs des vorigen Jahrhunderts aufgefundenen Tatsache, daß bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen mit Kupferoxyd neben Kohlensäure und Wasser elementarer Stickstoff erhalten wird, neben geringen Mengen von Oxyden des Stickstoffs, die in geeigneter Weise zu reduzieren sind.

Zur Ausführung der Analyse dient ein Jenenser Verbrennungsrohr von 12—15 *cm* lichter Weite, das wieder auf beiden Seiten offen ist. Die Benutzung eines solchen Rohres hat den großen Vorteil, daß man ohne großen Zeitverlust eine Anzahl von Verbrennungen nacheinander ausführen kann. Sehr praktisch und empfehlenswert sind auch die Porzellanrohre, da dieselben äußerst haltbar und sehr glühbeständig sind. Es können bis 500 Bestimmungen mit einem Rohre ausgeführt werden. Das Rohr wird genau so beschickt, wie es für die Verbrennung stickstoffhaltiger organischer Substanzen beschrieben ist (cf. S. 310, Fig. 451). Nach dem Ausglühen und Erkalten des Verbrennungsrohres bringt man etwa $\frac{2}{3}$ des feinen Kupferoxyds auf ein Kartenblatt und mischt die zur Verbrennung abgewogene Substanz durch Schütteln in einem Mischrohr mit einem Teil des feinen Kupferoxydes. Das Mischrohr (Fig. 455) ist 15—20 *cm* lang, 12—14 *mm* weit, unten rund zugeschmolzen und oben so stark verengt, daß es bequem in die Verbrennungsröhre eingeführt werden kann. Das Abwiegen der Substanz läßt sich direkt in dem Mischrohr vornehmen. Über die Menge der zur Anwendung kommenden Substanz gelten nachstehende Normen. Von Körpern mit ca. 30% N benutzt man 0.1 *g*, ca. 15 bis 20% N = 0.15 *g*, ca. 10% N = 0.20 *g*, ca. 3% = 0.4 *g*.

Hat man die Substanz in dem Mischrohr mit dem feinen Kupferoxyd kräftig durchgeschüttelt, so entleert man das Gemenge vorsichtig ohne jeden Verlust in das Verbrennungsrohr und spült das Mischrohr

noch mehrmals mit feinem Kupferoxyd aus. Die Mischung aus Substanz und feinem Kupferoxyd betrage ungefähr 20 *cm* im Rohr. Man fügt dann die 10 *cm* lange oxydierte Kupferspirale ein und erzeugt durch vorsichtiges Aufklopfen über dem feinen Kupferoxyd einen Kanal. Die Füllung der Röhre muß genau der Flammenlänge des Ofens entsprechen. Das Verbrennungsrohr wird mit einem gut schließenden Gummistopfen



Fig. 457.

verschlossen, dessen Zuleitungsrohr durch einen Kapillarschlauch, der eine Quetschhahnschraube trägt, mit dem Kohlensäureentwicklungsapparat verbunden ist. Zweckmäßig benutzt man zur Entwicklung der Kohlensäure einen *Kippschen* Apparat, der mit ausgekochtem Marmor und verdünnter Salzsäure beschickt ist. Man entfernt die Luft sehr schnell dadurch aus dem Apparat, daß man fast die gesamte Säuremenge mit dem Marmor in Berührung bringt. Auch die in der Flüssigkeit gelöste Luft wird auf diese Weise mechanisch entfernt. Um auch die letzten Spuren der gelösten Luft in der überstehenden Salzsäure zu entfernen, bringt man zweckmäßig bei Neufüllung des Apparates auch in die äußere Kugel des *Kippschen* Apparates ein Stückchen Marmor. Schon nach einigen Minuten ist auf diese Weise der Apparat gebrauchsfertig. Immerhin ist es unerlässlich, den *Kippschen* Apparat zu prüfen, ob derselbe luftfrei ist, indem man denselben direkt mit dem Azotometer verbindet. Alle entstehenden Kohlensäureblasen müssen vollkommen verschwinden. Die so erhaltene luftfreie Kohlensäure reinigt man noch, indem man sie eine mit Natriumbikarbonatlösung gefüllte Waschflasche passieren läßt. An Stelle des *Kippschen* Apparates kann man auch die Kohlensäure aus einem kleinen Verbrennungsrohr von etwa 25 *cm*, das mit Natriumbicarbonat beschickt ist, entwickeln, und zwar durch schwaches Erhitzen mit einer Bunsenflamme (Fig. 457). Man schaltet zwischen dieses Karbonatrohr und das eigentliche Verbrennungsrohr zweckmäßig eine kleine Waschflasche oder eine Kugelhöhre. Sobald die Vorbereitungen zur Verbrennung so weit gediehen sind, kann man mit dem Erhitzen der reduzierten Kupferspirale beginnen und leitet einen mäßigen Kohlensäurestrom

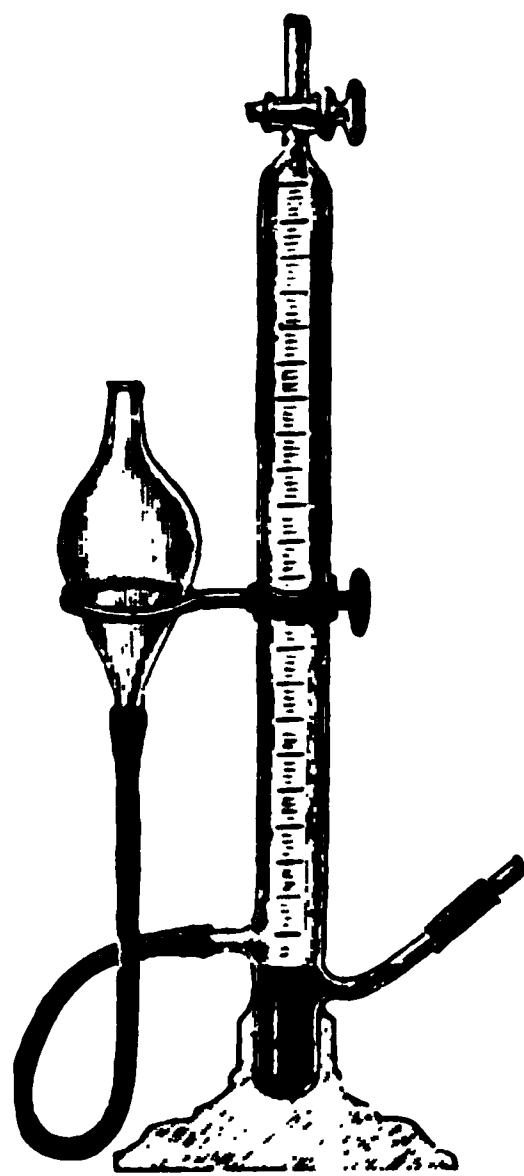


Fig. 458.

durch das Verbrennungsrohr, um die Luft zu verdrängen. Das Ende der Röhre steht mit dem *Schiff'schen* Azotometer (Fig. 458) durch ein knieförmig gebogenes Rohr in Verbindung. Unter Azotometer versteht man einen Apparat zum Auffangen und Messen des entwickelten Stickstoffs. Es sind eine ganze Reihe von verschiedenen Azotometern konstruiert worden, das zweckmäßigste ist das von *Schiff* angegebene in der von *Gattermann* modifizierten Form. Dasselbe besteht aus einer graduierten Röhre, die an ihrem oberen Ende einen Glashahn, am unteren Ende zwei Ansatzröhren hat. Mit dem oberen Ansatzrohr ist durch einen Gummischlauch eine Glasbirne verbunden, die in einer beweglichen Klammer befestigt ist. Das untere Ansatzrohr wird durch einen Gummischlauch mit dem Verbrennungsrohr verbunden. Der Apparat ist mit 33%iger Kalilauge gefüllt. Man öffnet den oberen Hahn, stellt die Azometerbirne ganz niedrig und läßt die Kohlensäure den leeren Absorptionsapparat durchstreichen. Es ist zu beobachten, daß das im unteren Teile des Azotometers eingefüllte Quecksilber so hoch steht, daß bei gesenkter Birne die Kalilauge nicht in das knieförmige Ansatzrohr zurücksteigen kann.

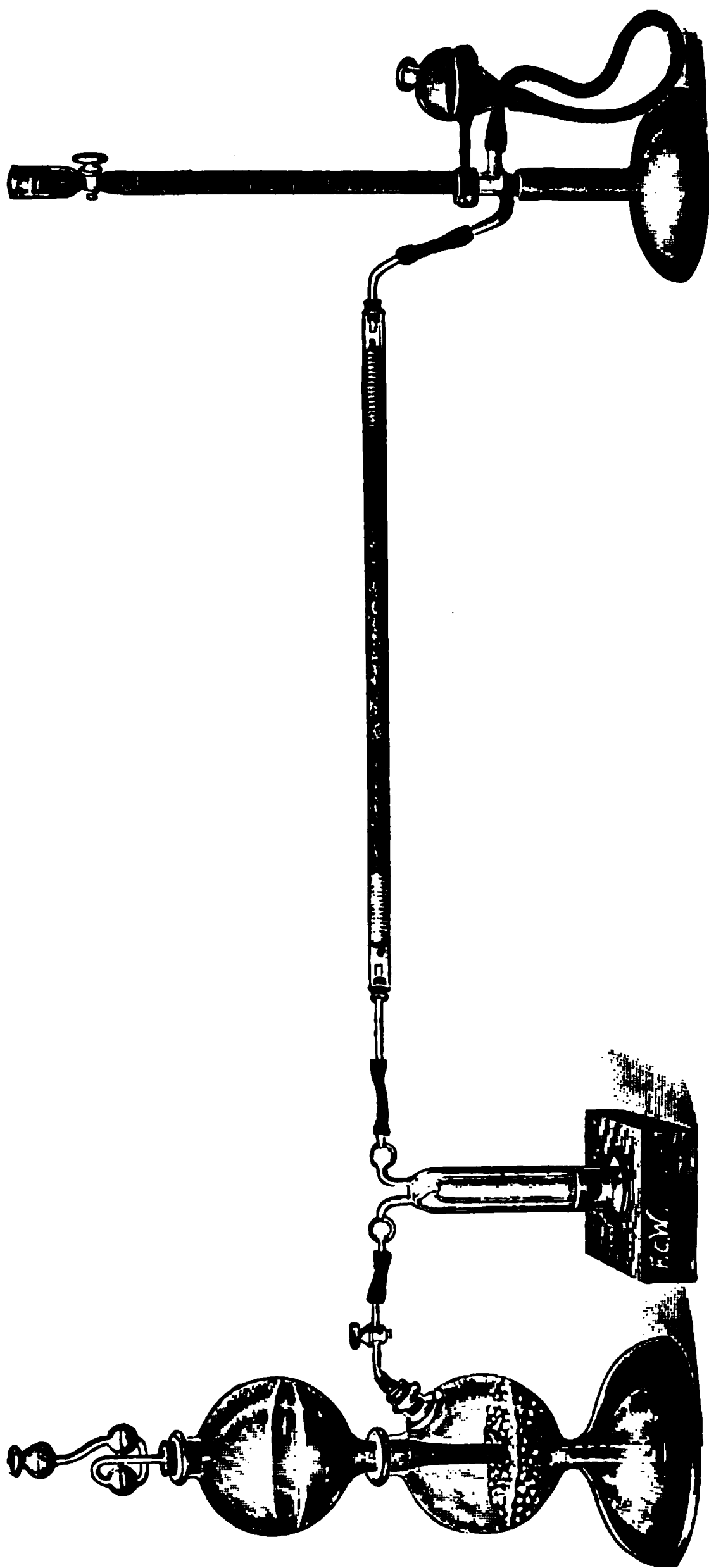


Fig. 459.

Die zweckmäßigste Anordnung des ganzen Apparates ist aus Fig. 549 zu ersehen.

Nach Verlauf von etwa 10 Minuten füllt man durch Emporheben der Birne die Absorptionsröhre bis oberhalb der Bohrung des Glashahnes, schließt diesen und stellt die Birne wieder möglichst tief. Wenn bei weiterem Durchleiten von Kohlensäure sich noch etwas Luft unter dem Glashahn ansammelt, vertreibt man sie durch Öffnen des Hahnes und Heben der Birne. Bei weiterem Durchleiten von Kohlensäure darf sich nur eine Spur von Schaum ansammeln, andernfalls ist der Apparat nochmals auf seine Dichtigkeit, besonders der Gummistopfen und Gummischläuche, zu prüfen. Durch Heben der Birne und Öffnen des Hahnes wird die Absorptionsröhre und das oberhalb des Hahnes befindliche Ende der Röhre mit Kalilauge gefüllt, der Hahn geschlossen und die Birne wieder ganz tief gestellt. Der Kohlensäurestrom wird so reguliert, daß die Gasblasen nur mit großen Abständen im Absorptionsgefäße auftreten. Man beginnt nun, das grobe Kupferoxyd langsam bei offenen Kacheln bis nahe an die Substanz anzuwärmen und erhitzt dann das Rohr bei bedeckten Kacheln sowie auch die reduzierte Kupferspirale zur dunklen Rotglut. Sobald auch die Kupferoxydspirale Rotglut zeigt, erwärmt man vorsichtig, von beiden Seiten fortschreitend, die Substanz, bis das ganze Rohr sich in Rotglut befindet. Der Anfang der Zersetzung zeigt sich daran, daß im Azotometer größere Gasblasen auftreten, die von der Kalilauge nicht mehr vollständig absorbiert werden. Wenn die Verbrennung richtig geleitet ist, dann tritt in langsamem Tempo Blase für Blase in den Absorptionsapparat; sollte die Verbrennung zu rasch vor sich gehen, so löscht man im Bereiche der Substanz die Flamme aus, hebt die Röhre aus der Rinne heraus und schiebt unter den Teil, in dem sich die Substanz befindet, für kurze Zeit eine Asbestplatte. Läßt die Stickstoffentwicklung nach oder hört sie nach Abstellen des Kohlensäurestromes ganz auf, so ist die Verbrennung beendet. Um allen im Verbrennungsrohr noch vorhandenen Stickstoff in das Azotometer überzuführen, leitet man einen etwas lebhaften Kohlensäurestrom durch den Apparat. Man erkennt deutlich das Ende der Operation daran, daß die Kohlensäureblasen, wie zu Beginn der Verbrennung, von der Kalilauge bis auf einen minimalen schaumigen Rest absorbiert werden. Man verschließt jetzt den Absorptionsapparat durch einen Quetschhahn, hebt die Birne in gleiche Höhe wie die Kalilauge im Absorptionsrohr und zieht das knieförmige Verbindungsrohr samt Gummistopfen aus der Röhre heraus. Man läßt den Stickstoff 1—2 Stunden mit der Kalilauge stehen, stellt in beiden Gefäßen das Flüssigkeitsniveau gleich und liest das Gasvolumen unter gleichzeitiger Berücksichtigung des Barometerdruckes und der Temperatur direkt ab, ohne den Stickstoff erst über Wasser aufzufangen. Leitet man nach Entfernung des Azotometers einen Sauerstoffstrom durch das Verbrennungsrohr, bis die reduzierte Kupferspirale sich zu oxydieren beginnt, so ist die Röhre für eine neue Bestimmung gebrauchsfertig.

Gewicht (g) eines Kubikzentimeters Stickstoff in Milligrammen.¹⁾

Der Stickstoffgehalt einer Substanz in Prozenten berechnet sich nach der Gleichung:

$$N = \frac{100 \cdot v \cdot g}{S}$$

T	700	702	704	706	708	710	712	714	716	718	720	722	724	726	728	730	732	734	736	738
10°	1·1115	1·1147	1·1179	1·1211	1·1242	1·1274	1·1306	1·1338	1·1369	1·1401	1·1433	1·1465	1·1496	1·1528	1·1560	1·1592	1·1624	1·1655	1·1687	1·1719
11	1076	1108	1139	1171	1203	1235	1266	1298	1330	1362	1393	1424	1456	1488	1519	1551	1583	1615	1646	1677
12	1037	1069	1100	1132	1164	1195	1226	1258	1290	1321	1353	1384	1416	1447	1479	1510	1542	1573	1605	1636
13	0999	1036	1061	1093	1124	1156	1187	1219	1250	1281	1313	1344	1376	1407	1438	1470	1501	1533	1564	1596
14	0960	0991	1023	1054	1085	1117	1148	1179	1211	1242	1273	1305	1336	1367	1399	1430	1461	1492	1524	1555
15	0922	0953	0984	1016	1047	1078	1109	1140	1172	1203	1234	1265	1297	1328	1359	1390	1421	1453	1484	1515
16	0884	0915	0946	0977	1009	1040	1071	1102	1133	1164	1195	1226	1257	1288	1319	1350	1381	1412	1443	1475
17	0847	0878	0909	0940	0971	1002	1033	1064	1094	1125	1156	1187	1218	1249	1280	1311	1342	1373	1404	1435
18	0809	0840	0871	0902	0933	0964	0995	1026	1056	1087	1118	1149	1180	1211	1242	1272	1303	1334	1365	1396
19	0772	0803	0834	0864	0895	0926	0957	0988	1018	1049	1080	1111	1141	1172	1203	1234	1265	1295	1326	1357
20	0735	0766	0797	0827	0858	0889	0919	0950	0981	1011	1042	1073	1103	1134	1165	1195	1226	1257	1287	1318
21	0699	0729	0760	0790	0821	0852	0882	0913	0943	0974	1004	1035	1066	1096	1127	1157	1188	1218	1249	1280
22	0662	0693	0723	0754	0784	0815	0845	0875	0906	0937	0967	0998	1028	1058	1089	1119	1150	1180	1211	1241
23	0626	0657	0687	0717	0748	0778	0808	0839	0869	0900	0930	0960	0991	1021	1051	1082	1112	1142	1173	1203
24	0590	0621	0651	0681	0712	0742	0772	0802	0833	0863	0893	0923	0954	0984	1404	1044	1075	1105	1135	1165
25	0555	0585	0615	0645	0676	0706	0736	0766	0796	0826	0856	0887	0917	0947	0977	1007	1037	1068	1098	1128

T	740	742	744	746	748	750	752	754	756	758	760	762	764	766	768	770	772	774	776	778
10°	1·1751	1·1782	1·1814	1·1846	1·1878	1·1909	1·1941	1·1973	1·2005	1·2036	1·2068	1·2100	1·2132	1·2163	1·2195	1·2227	1·2259	1·2290	1·2322	1·2354
11	1709	1741	1772	1804	1836	1868	1899	1931	1963	1995	2025	2057	2089	2121	2152	2184	2216	2248	2279	2311
12	1638	1699	1731	1763	1794	1826	1857	1889	1920	1952	1983	2015	2046	2078	2109	2141	2172	2204	2236	2267
13	1627	1658	1690	1721	1753	1784	1816	1847	1878	1910	1941	1973	2004	2036	2067	2098	2130	2161	2193	2224
14	1586	1618	1649	1680	1712	1743	1774	1806	1837	1868	1900	1931	1962	1994	2025	2056	2087	2119	2150	2181
15	1546	1577	1609	1640	1571	1702	1733	1765	1796	1827	1858	1889	1921	1952	1983	2014	2045	2077	2108	2139
16	1506	1537	1568	1599	1630	1661	1692	1723	1754	1785	1817	1848	1879	1910	1941	1972	2003	2034	2065	2096
17	1466	1497	1528	1559	1590	1621	1652	1683	1714	1745	1776	1807	1838	1869	1900	1931	1962	1993	2024	2055
18	1427	1458	1489	1520	1550	1581	1612	1643	1674	1705	1736	1767	1798	1828	1859	1890	1921	1952	1983	2014
19	1388	1418	1449	1480	1511	1542	1572	1603	1634	1665	1695	1726	1757	1788	1819	1849	1880	1911	1942	1972
20	1349	1379	1410	1441	1471	1502	1533	1563	1594	1625	1655	1686	1717	1747	1778	1809	1839	1870	1901	1932
21	1310	1341	1371	1402	1432	1463	1494	1524	1555	1585	1616	1646	1677	1707	1738	1769	1799	1830	1860	1891
22	1272	1302	1333	1363	1394	1424	1459	1485	1515	1546	1576	1607	1637	1688	1698	1729	1759	1790	1820	1851
23	1234	1264	1294	1325	1355	1385	1416	1446	1476	1507	1537	1568	1598	1628	1659	1689	1719	1750	1780	1810
24	1196	1226	1256	1286	1317	1347	1377	1407	1438	1468	1498	1528	1559	1589	1619	1650	1680	1710	1740	1771
25	1158	1188	1218	1248	1279	1309	1339	1369	1399	1429	1460	1490	1520	1550	1580	1610	1641	1671	1701	1731

¹⁾ Berechnet unter Zugrundelegung des von *Rayleigh* und *Ramsay* ermittelten Gewichtes von einem Kubikzentimeter feuchten Stickstoffs gleich 0·0012511 g bei 0° und 760 mm Druck.

Handelt es sich um die Verbrennung von sehr schwer verbrennlichen Substanzen, die sehr leicht eine stickstoffhaltige Kohle hinterlassen, so fügt man zweckmäßig beim Mischen der Substanz mit dem feinen Kupferoxyd letzterem ungefähr 15—20 *g* schwach ausgeglühtes, fein gepulvertes Bleichromat hinzu.

An Stelle des eben beschriebenen offenen Verbrennungsrohres wird auch ein an einem Ende rund zugeschmolzenes Rohr benutzt und in nachstehender Weise gefüllt. Zuerst bringt man eine 10—12 *cm* lange Schicht von Natriumbikarbonat oder Magnesit in die Röhre, fügt eine ausgeglühte, etwa 2 *cm* lange Kupferspirale ein, füllt ca. 8—10 *cm* grobes Kupferoxyd und eine kleine Schicht feines Kupferoxyd hinzu. Dann folgt wieder das Gemenge aus feinem Kupferoxyd und der Substanz, etwa 20 *cm*, dann eine 30 *cm* lange Schicht von grobem Kupferoxyd und schließlich die reduzierte Kupferspirale. Der Rest des Rohres bleibt frei. Durch vorsichtiges Aufklopfen wird in dem Bikarbonat und feinen Kupferoxyd ein Kanal geklopft und die Röhre mit Hilfe eines Kautschukstopfens mit dem Azotometer verbunden. Der Verbrennungsofen steht etwas geneigt, um dem aus dem Bikarbonat oder Magnesit entwickelten Wasser freien Abzug zu gestatten. Zu Beginn der Verbrennung entwickelt man durch vorsichtiges Erhitzen des Bikarbonats einen langsamen Kohlensäurestrom und führt im übrigen die Verbrennung, wie oben geschildert, zu Ende.

Das Verbrennungsrohr läßt man langsam erkalten, entfernt die Kupferspirale, bringt das gesamte Kupferoxyd in eine Reibschale, zerdrückt das pulverförmige Kupferoxyd und trennt das grobe von dem feinen durch Sieben. Beide Kupferoxyde werden in einem Nickeltiegel ausgeglüht und in den zugehörigen Kupferoxydbirnen aufbewahrt.

Die im Azotometer befindliche Kalilauge wird nur zweimal benutzt, und der Apparat immer entleert, um die Kautschukschläuche zu schonen.

Berechnung.

Aus dem Volum V_t des Stickstoffs, dem Barometerstand p und der Spannung s der Kalilauge bei der Temperatur t der umgebenden Luft kann man das Volumen V_0 bei 0° und 760 *mm* Druck berechnen.

$$V_0 = \frac{V_t (p-s)}{760 (1 + 0.003665 t)}$$

Durch Multiplikation des Ausdrucks für V_0 mit der Zahl für das Grammgewicht von 1 *cm*³ Stickstoff bei 0° und 760 *mm* mit 0.0012562 findet man das Gewicht G des Stickstoffvolumens in Gramm

$$G = \frac{V_t (p-s)}{760 (1 + 0.003665 t)} \cdot 0.0012562,$$

woraus sich der Prozentgehalt der analysierten Verbindung an Stickstoff berechnen läßt.

Einfacher gestaltet sich diese Rechnung unter Benutzung der vorstehenden Tabellen (Seite 320 u. 321).¹⁾

Von den übrigen Verfahren zur Bestimmung des Stickstoffs sei hier nur kurz auf die Methode von Will und Varrentrapp hingewiesen. Die Methode von Kjeldahl wird in einem besonderen Kapitel eingehend besprochen (vgl. S. 340 ff.).

Das Verfahren von Will und Varrentrapp beruht darauf, daß aus stickstoffhaltigen Stoffen beim Erhitzen mit Natronkalk die ganze Menge des in ihnen enthaltenen Stickstoffs in Form von Ammoniak entwickelt wird. Man erhitzt ein Gemenge der Substanz mit Natronkalk in einer kurzen Verbrennungsröhre, fängt das entweichende Ammoniak in einer abgemessenen Menge titrierter Salzsäure auf und bestimmt durch Zurücktitrieren der nicht neutralisierten Säuremenge das entstandene Ammoniak. Die Methode ist für alle Körper mit Ausnahme der Nitroverbindungen anwendbar, findet aber nur noch beschränkte Verwendung, weil die Methode durch neue Verfahren überholt ist, die in einfacherer und bequemerer Weise die Abspaltung des Stickstoffs in Gestalt von Ammoniak und dessen Bestimmung gestatten.

¹⁾ Sehr vorteilhaft sind auch die logarithmischen Rechentafeln von *F. W. Küster*. Verlag Veit & Co. Leipzig (1908).

Die vereinfachte Elementaranalyse.¹⁾

Von **M. Dennstedt**, Hamburg.

Liebigs Methode der Verbrennung organischer Stoffe mit Kupferoxyd zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff ist nicht in allen Fällen gut verwendbar. Zumal der physiologische Chemiker, der oftmals Körper zu analysieren hat, deren atomistische Zusammensetzung ihm gänzlich unbekannt ist, oder Körper von so hohem Molekulargewichte, daß jede rechnerische Kontrolle durch Vergleich mit einer chemischen Formel wegfällt, wird eine Methode bevorzugen, die ihm in jedem Falle wenigstens die Sicherheit gibt, daß seine Verbrennung normal verlaufen ist und daß das gefundene Resultat die wirkliche Zusammensetzung des verbrannten Körpers wiedergibt. Öfter als der „reine“ wird der physiologische Chemiker Stoffe, z. B. Eiweißverbindungen, unter Händen haben, die noch anorganische, also Aschenbestandteile, als Verunreinigung oder Elemente, z. B. Phosphor, enthalten, die zwar wesentlich zu ihrer Zusammensetzung gehören, bei der Verbrennung aber in Verbindungen übergehen, die in der Asche zurückbleiben, z. B. Phosphorsäure. Solche Mineralstoffe können bei der Verbrennung zusammenschmelzen, Kohlenstoff einschließen und sind dann mit Kupferoxyd, selbst wenn man zum Schluß Sauerstoff darüber leitet, nicht vollständig verbrennbar. Meist sind die zu analysierenden Stoffe nur schwer und daher nur in kleiner Menge analysenrein herzustellen, das Material ist kostbar, es ist daher erwünscht, mit der Verbrennung die Aschenbestimmung zu verbinden, zumal diese Aschenbestandteile durchaus nicht immer gleichmäßig durch die ganze Masse verteilt zu sein brauchen, so daß eine Aschenbestimmung in einer besonderen Stoffmenge ein weniger zuverlässiges Resultat gibt.

Ein großer Nachteil des *Liebigschen* Verfahrens besteht darin, daß schwefelhaltige Stoffe mit Bleichromat verbrannt werden müssen, das eine außergewöhnlich hohe Temperatur verlangt und die Glasrohre noch mehr angreift als Kupferoxyd, im übrigen aber dieselben Nachteile besitzt, wie dieses. Eine gleichzeitige Bestimmung anderer Elemente, z. B. Schwefel neben Kohlenstoff und Wasserstoff, ist sowohl bei Kupferoxyd, wie bei Bleichromat, ebenso ausgeschlossen, wie die gleichzeitige Aschenbestimmung.

¹⁾ Nach „Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse“ von Prof. Dr. *M. Dennstedt*, 2. Auflage, Hamburg, Otto Meißners Verlag, 1906.

weg und das gefundene Endgewicht bei einer Verbrennung kann gleich als Anfangsgewicht für die folgende dienen, wenigstens braucht das Gewicht nur kontrolliert zu werden. Die Apparate müssen vor und nach der Verbrennung bei derselben Temperatur gewogen werden, d. h. sie müssen diese Temperatur durch und durch angenommen haben. Dazu gehören Stunden. Es ist daher zu empfehlen, die Apparate immer am Morgen zu wägen, nachdem sie die Nacht über in einem gleichmäßig temperierten, im Winter geheizten Raume gestanden haben. Vor dem Wägen sind die Stopfen, um den Luftdruck auszugleichen, kurz zu lüften.

Da das Rohr nur dort, wo der Kontaktstern liegt und nur am Schlusse zum Verbrennen etwa abgeschiedener Kohle der hintere Teil stark erhitzt zu werden braucht, so ist ein eigentlicher Verbrennungsofen mit vielen Flammen nicht nur entbehrlich, sondern schädlich, es genügt vielmehr ein



Fig. 460.

einfaches Gestell mit drei Brennern. Das Verbrennungsrohr wird dabei so wenig angegriffen, daß es, wenn man es nur sonst sachgemäß behandelt, für eine große Zahl von Verbrennungen, bis zu 100 und darüber, ausreicht.

I. Die Apparate ¹⁾ und ihr Aufbau.

Die Einrichtung des ganzen Apparates ist aus Fig. 460 ersichtlich.

Der zur Verbrennung nötige Sauerstoff — er darf keinen Wasserstoff enthalten, also nicht auf elektrolytischem Wege hergestellt sein — befindet sich in einer etwa 5 l fassenden Flasche, aus der er mit Hilfe einer zweiten, mit Wasser gefüllten, höher zu stellenden gleichen Flasche herausgedrückt werden kann. Der Sauerstoff wird durch ein knieförmig gebogenes Glasrohr und einen mit Quetschhahn versehenen Gummischlauch in den Trockenturm geleitet. Der Trockenturm enthält in seinem unteren Gefäße konzentrierte Schwefelsäure und in dem oberen zylindrischen Teile zur Hälfte Natronkalk, darüber Chlorcalcium. Damit bei lebhaftem Gasstrome keine Schwefelsäure gegen den etwa schon Kohlensäure enthaltenden Natronkalk spritzen und dadurch Kohlensäure frei werden kann, stellt

¹⁾ Alle für die vereinfachte Elementaranalyse nötigen Vorrichtungen und Apparate sind von der Firma Emil Dittmar & Vierth in Hamburg 15, Spaldingstraße 148, zu beziehen.

man in die Einschnürung einen kleinen Glastrichter, dessen Rohr natürlich nicht in die Schwefelsäure tauchen darf. In den Trichter selbst gibt man etwas Watte oder Glaswolle, um zu bewirken, daß umgekehrt kein Natronkalk in die Schwefelsäure fallen kann. Der Sauerstoff wird also in diesem Turme getrocknet und von Kohlensäure befreit. Die obere Öffnung des Trockenturmes ist mit einem Gummistopfen, der noch besonders durch eine Messingklammer festgehalten wird, geschlossen. In der Durchbohrung dieses Stopfens sitzt ein knieförmiges Glasrohr und daran mit kurzem Gummischlauch ein Gabelstück, von dem aus zwei Gummischläuche mit Quetschhähnen zu der Vorrichtung für die doppelte Sauerstoffzuleitung führen. Diese Vorrichtung ist in Fig. 461 schematisch dargestellt.

Sie besteht aus einem etwa 1 cm weiten und etwa 18 cm langen Rohre aus schwer schmelzbarem Jenaer Glase, an das sich ein ebenfalls schwer schmelzbares Kapillarrohr von etwa 22 cm Länge anschließt. Über das Kapillarrohr ist ein etwas weiteres T-Rohr aus gewöhnlichem Glase gezogen, das an der einen Seite den Gummistopfen trägt, mit dem die ganze Vorrichtung in das Verbrennungsrohr eingesetzt wird. Auf der an-

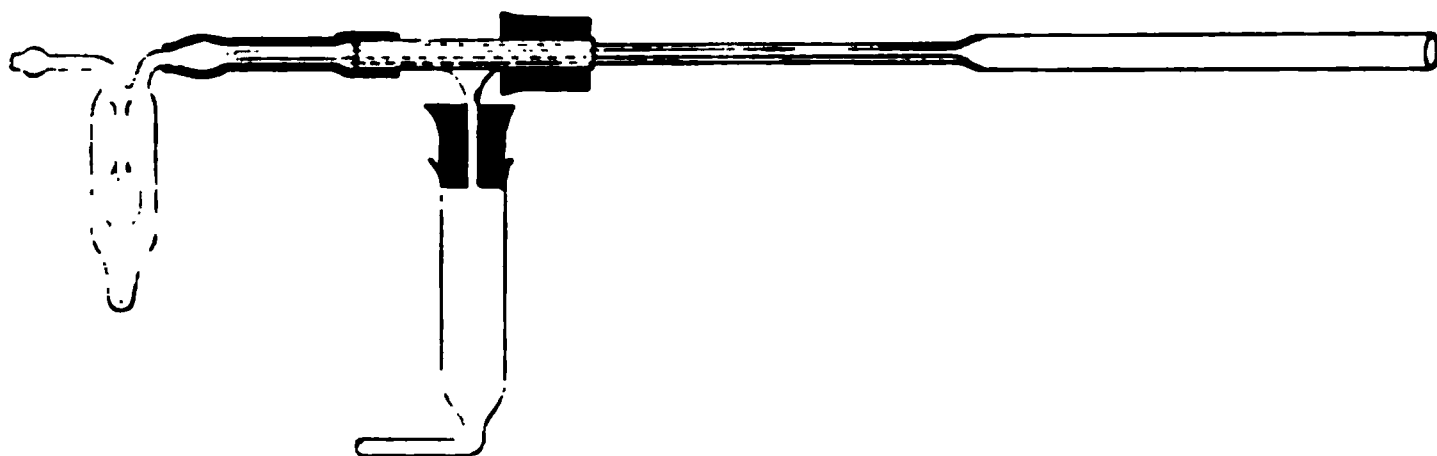


Fig. 461.

deren Seite wird Kapillare und T-Rohr mit einem Stück Gummischlauch fest verbunden, der aber über die Kapillare hinausragt und hier einen kleinen mit wenigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure gefüllten Blasenähler aufnimmt, der Glas an Glas das Kapillarrohr berührt. Der Blasenähler ist so eingerichtet, daß ihn das Gas nur in ganz kleinen Blasen passiert, und daß selbst bei starkem Strome keine Schwefelsäure mitgerissen wird. An den seitlichen Ansatz des T-Rohres wird mit einem Gummistopfen ein Chlorcalciumrohr angefügt. Blasenähler und Chlorcalciumrohr sind, wie schon beschrieben, mit dem am Trockenturme sitzenden Gabelrohr verbunden. Die Gummischläuche sind deshalb so lang gewählt, damit sich die ganze Vorrichtung bequem in das Verbrennungsrohr einsetzen und wieder herausziehen läßt. Da Gummischläuche Feuchtigkeit aus der Luft aufnehmen, sind die Trockenvorrichtungen unmittelbar vor dem Verbrennungsrohr durchaus unentbehrlich. Der durch den Blasenähler gehende innere Sauerstoffstrom tritt durch die Kapillare in den weiten Teil des Einsatzrohres, wo sich die zu verbrennende Substanz in einem Porzellanschiffchen befindet, dann in das Verbrennungsrohr; er nimmt in regulierbarer Weise die Dämpfe der zu verbrennenden Substanz mit --

nungen erschöpft zu sein, während sie je nach Größe 20—30 und noch mehr Verbrennungen aushalten soll. Man prüft den Natronkalk, indem man ihn, ebenfalls im Reagenzglase, vorsichtig über freier Flamme erhitzt; er muß dann reichlich Wasserdämpfe abgeben. Ist das nicht der Fall, so läßt man in den gefüllten Apparat, nachdem man den einen Schenkel entleert hat, aus einer Pipette 1—2 cm^3 Wasser unter möglicher Verteilung einfließen. Da außerdem bei der Absorption der Kohlensäure durch Natronkalk Wasser gebildet wird, so wird durch den trockenen Gasstrom leicht Feuchtigkeit mit fortgeführt. Man muß daher an die „Ente“ oder den „Stempel“ noch ein zweites Natronkalkrohr anschließen; hierzu eignet sich besser ein einfaches U-Rohr, ebenfalls mit eingeriebenen Glasstöpseln, dessen zweiter Schenkel mit trockenem Chlorcalcium gefüllt wird.

An dieses Rohr endlich schließt sich ein kleines Waschfläschchen mit etwa 15 cm 1%iger Palladiumchloridlösung; diese Lösung wird bei un-

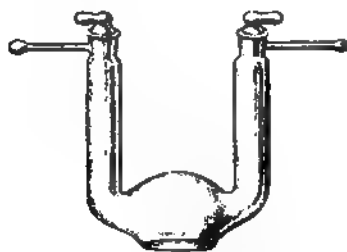


Fig. 463.

Fig. 464.

vollständiger Verbrennung (Kohlenoxyd u. dgl.) getrübt, außerdem dienen die durch die Flüssigkeit tretenden Gasblasen zur Beurteilung des Gasstroms.

II. Das Verfahren.

Bevor man mit der Verbrennung beginnt, ist der ganze Apparat sorgfältig vorzubereiten. Das Verbrennungsrohr wird gereinigt, indem man es einige Male mit destilliertem Wasser ausspült, dann mit einem langen Holzstab einen Pfropf reinen Fließpapiers hindurchstößt und wieder ausspült. Man läßt das Rohr senkrecht aufgestellt oder eingeklemmt abtropfen. Das Rohr ist nun zu trocknen, indem man es im Gestell mit den drei nicht ganz aufgedrehten Brennern in seiner ganzen Länge auf etwa 200° erwärmt und gleichzeitig einen erst langsamen, später zu verstärkenden Sauerstoffstrom hindurchschickt. Ist bei der Verbrennung Bleisuperoxyd vorzulegen, so werden die damit beschickten Schiffchen gleich jetzt eingeschoben und mitgetrocknet. Da das Bleisuperoxyd gerne Feuchtigkeit zurückhält, so ist das Trocknen ganz besonders sorgfältig vorzunehmen.

Nach beendetem Trocknen werden die Absorptionsapparate angefügt und in folgender Weise auf dichten Schluß geprüft: der äußere Hahn am

letzten Chlorcalciumrohr und die beiden Quetschhähne an den Schläuchen hinter dem Gabelrohr sind geschlossen, die übrigen geöffnet, die Druckflasche steht etwa 60 cm höher. Verlangsamen sich allmählich die Gasblasen im Schwefelsäurebehälter des Trockenturms und hören sie dann ganz auf, so ist der Apparat bis zu den beiden Quetschhähnen hinter dem Gabelrohr dicht; ist das nicht der Fall, so muß die undichte Stelle aufgesucht und beseitigt werden. Danach öffnet man vorsichtig die beiden Quetschhähne hinter dem Gabelrohr, es gehen wieder lebhaft Gasblasen durch den Schwefelsäurebehälter, die allmählich vollständig aufhören, wenn der ganze Apparat dicht ist. Ist das nicht der Fall, so muß die undichte Stelle aufgesucht werden, indem man sämtliche Hähne an den Absorptionsapparaten schließt und sie der Reihe nach von hinten — hinten ist die Seite, wo der Sauerstoff eintrifft — nach vorn öffnet und jedesmal feststellt, ob die Blasen im Schwefelsäurebehälter aufhören; erst wenn das bis zum vordersten Hahne der Fall ist, kann der Apparat als dicht gelten.

Inzwischen ist die zu analysierende Substanz 0.2—0.3 g in einem dreiteiligen, porösen Porzellanschiffchen in dem nebenstehend abgebildeten Wägegläschen — chemischen Schweinchen — gewogen und bis zu konstantem Gewichte getrocknet worden (Fig. 465).

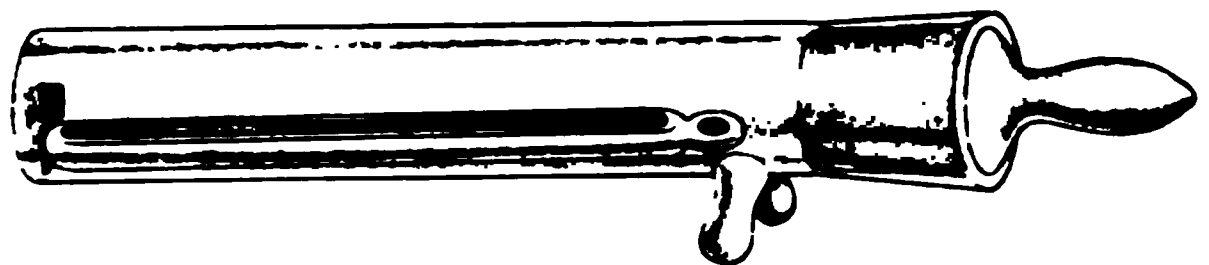


Fig. 465.

Die hinterste Flamme hat man ausgelöscht, so daß sich dieser Teil des Verbrennungrohrs bereits wieder abgekühlt hat. Man öffnet das Wägegläschen und stellt es sich bequem zur Hand, lockert vorsichtig den hinteren Stopfen am Verbrennungsrohr, zieht mit der einen Hand vorsichtig das Einsatzrohr heraus, schiebt mit der anderen mit Hilfe einer Pinzette das Schiffchen bis an den kapillaren Ansatz, verringert den vorderen Luftraum, indem man vor das Schiffchen einen bereit gehaltenen natürlich schwer schmelzbaren Glasstab, der vorn an einer Öse einen Büschel sehr feinen Platindrahts trägt, einschiebt und setzt das Einsatzrohr wieder an seine Stelle, so daß der vordere Rand den Kontaktstern berührt, und drückt dabei den Gummistopfen wieder fest ein. Der Luftraum im Einsatzrohr vor dem Schiffchen muß deshalb möglichst verkleinert werden, weil sich hier unter Umständen ein explosives Gemisch von Sauerstoff und brennbaren Gasen bilden kann. Dadurch veranlaßte Verpuffungen sind zwar ganz ungefährlich, können aber doch den Verlust einer Analyse verursachen. Ist die Substanz eingeführt und das Rohr sachgemäß geschlossen, so wird die Verbrennungsflamme vollständig aufgedreht und ein halbes Dach darüber gestülpt. Man bleibt dabei mit Flamme und Dach noch so weit von dem Einsatzrohr entfernt, daß gerade noch der hintere Teil des Kontaktsterns in lebhaft Glut gerät, wobei der hintere Rand des Daches mit dem vorderen Rande des Einsatzrohrs abschließt. Der vordere Teil des Ver-

brennungrohres ist von Anfang an ganz mit Dächern überdeckt, nur bleibt man zuerst noch mindestens 10 *cm* vom Stopfen entfernt. Die kleinen Flämmchen des Flammenrohrs sind so hoch gestellt, daß der vordere Teil des Rohrs und mit ihm die etwa eingeschobenen Schiffchen auf 300—320° erwärmt werden — was vorher mit einem in das Rohr geschobenen Thermometer auszuprobieren ist. Anfangs ist das Flammenrohr so weit zurückgeschoben, daß der vordere Teil des Rohres kalt bleibt, damit sich hier das bei der Verbrennung gebildete Wasser kondensiert. Das dient mit zur Beurteilung des Beginns und Verlaufs der Verbrennung. Nunmehr wird auch die Vergasungsflamme entzündet. In den meisten Fällen, d. h. wenn die Substanz schwer flüchtig oder zersetzlich ist, wird man die Flamme gleich ziemlich hoch aufdrehen können, sonst weniger, man läßt sie ohne Spalt brennen, bei leicht flüchtigen Stoffen muß sie so weit wie möglich rückwärts gestellt werden. Jetzt wird der Sauerstoffstrom mit den entsprechenden Quetschhähnen reguliert, der innere Vergasungsstrom so, daß die Bläschen in dem Blasenähler je nach der Flüchtigkeit des zu verbrennenden Stoffes langsamer oder schneller folgen, bei sehr flüchtigem 5—10 Bläschen, bei schwerer flüchtigem 10—30 in 10 Sekunden. An dem inneren Gasstrom darf während der eigentlichen Verbrennung nichts geändert werden. Der äußere Sauerstoffstrom, Verbrennungsstrom, wird so eingestellt, daß durch die Flüssigkeit im Palladiumfläschchen etwa 10—15 Blasen in 10 Sekunden treten; man kann den Strom aber, wenn die Vergasung der Substanz einmal zu lebhaft werden sollte, vorübergehend auch wesentlich verstärken — bis auf das Doppelte und mehr.

Sind die Flammen wie beschrieben entzündet und aufgestellt, so überläßt man den ganzen Apparat einige Zeit sich selbst und beobachtet nur, ob die Verbrennung einsetzt oder nicht. Man erkennt das daran, daß sich in der Nähe des vorderen Stopfens Wasser kondensiert oder daß der Kontaktstern (nicht immer) aufglüht. Beobachtet man, daß die Substanz in der hintersten Abteilung des Schiffchens schmilzt, sich bräunt, sublimiert oder sonstwie Dämpfe abgibt, so rückt man die hintere Flamme nicht weiter vor, man geht im Gegenteil, wenn diese Verflüchtigung sehr deutlich werden sollte, mit der Vergasungsflamme wieder etwas zurück oder macht sie etwas niedriger, niemals darf sie jedoch ganz weggenommen werden, weil sonst Substanz in die Kapillare hineindiffundieren kann. Tritt dagegen bis hierher keinerlei Veränderung der Substanz im hintersten Teile des Schiffchens ein, so läßt man die Flammen etwa 1—2 *cm* vom hinteren Rande des Schiffchens entfernt stehen. Hat nun so oder so die Vergasungsflamme vorläufig einen festen Stand erreicht, so versucht man die weitere Verflüchtigung durch die Verbrennungsflamme von vorn nach hinten zu bewirken. Zu dem Ende geht man zunächst mit dem Dach über der Verbrennungsflamme allmählich rückwärts und folgt dabei auch langsam mit dieser Flamme selbst nach, natürlich muß der vordere Teil des Rohrs dabei in seiner ganzen Länge mit Dächern bedeckt bleiben. Allmählich beginnt dann Vergasung von der vordersten Abteilung des Schiffchens aus. Selbst

kleinen Chlorcalciumrohre. Man nehme das Chlorcalcium heraus, erhitze es in einem Reagenzglase vorsichtig über freier Flamme und fülle es wieder ein, sobald kein Wasser mehr entweicht.

Schwerflüchtige Flüssigkeiten, Öle u. dgl. können ebenfalls im Schiffchen direkt abgewogen und verbrannt werden, manchmal wird man aber bei dünnflüssigen Stoffen glasierte Schiffchen verwenden müssen, man legt dann unter das Schiffchen einen großen Tonstreifen oder einen Streifen Asbestpapier.

Leichtflüchtige Flüssigkeiten werden im Glaskügelchen abgewogen, das man entweder in ein Schiffchen, Schwanz nach oben, legt oder dem man unmittelbar im Einsatzrohre durch ein Stückchen porösen Quarzes oder dergleichen dieselbe schräge Lage gibt. Man mache den Schwanz der Glaskugel nicht zu lang, die Kapillare nicht zu eng. Zugeschmolzen braucht die Kapillare nur bei ganz leicht flüchtigen Flüssigkeiten zu werden.

1. Die Substanz enthält nur Kohlenstoff und Wasserstoff, etwa auch Sauerstoff.

Die Verbrennung wird in der eben geschilderten Weise durchgeführt, der vordere Teil des Verbrennungsröhrs bleibt leer, wird aber doch, wie beschrieben, mit dem Flammenrohrbrenner erwärmt.

2. Die Substanz enthält auch Stickstoff.

Die bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Stoffe über Platin stets sich bildenden Oxyde des Stickstoffs werden von mennigehaltigem Bleisuperoxyd bei Überschuß von Sauerstoff in Gestalt von salpetersaurem Blei zurückgehalten. Die Absorption ist bei 300—320° vollständig. Man verteilt gleichmäßig etwa 5—6 g Bleisuperoxyd in einem weiten, der Rundung des Verbrennungsröhrs sich möglichst anschmiegenden, 14 cm langen Porzellanschiffchen und schiebt es in das Verbrennungsröhr bis auf etwa 6—8 cm an die Kontaksubstanz heran. Obgleich diese Superoxydschicht zur Absorption fast immer vollständig ausreicht, fügt man doch noch, um auch die letzten Spuren zurückzuhalten, ein zweites gewöhnliches Porzellanschiffchen mit etwa 1 bis 2 g Bleisuperoxyd dem ersten nach. Wird die Temperatur auf 300—320° gehalten, so ist die Absorption auch bei lebhaftem Gasstrome vollständig. Das vorgelegte Bleisuperoxyd muß hier wie in allen anderen Fällen kohlen säurefrei sein, d. h. es darf bei einem blinden Versuche keine Gewichtsvermehrung des Natronkalkapparates bewirken. Ein so geprüfter und rein befundener Vorrat muß sorgfältig vor Staub usw. geschützt, in einem mit Glasstopfen verschlossenen Gefäß aufbewahrt werden.

3. Die Substanz enthält auch Schwefel.

Der Schwefel organischer Verbindungen verbrennt mit Sauerstoff und Platin als Katalysator zu Schwefeltri- und -dioxyd. Beide werden vom Bleisuperoxyd, das ebenso wie bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Stoffe

in gleicher Menge in 2 Porzellanschiffchen in das Rohr gebracht wird, leicht und sicher festgehalten. Nur ist zu beachten, daß das Trioxyd unterhalb 325° mit dem stets vorhandenen Wasser Schwefelsäure bildet, die dann zum Teil an den Wänden des Verbrennungrohrs entlang kriecht und nicht genügend mit dem Absorptionsmittel in Berührung kommt. Der hintere Teil des Bleisuperoxyds muß aus diesem Grunde etwas höher erhitzt werden, indem man das große Schiffchen dem Kontaktstern auf 4—6 cm nähert. Wenn dabei auch ein Teil des Superoxyds etwas Sauerstoff verliert, so schadet das nichts, da das Schwefeltrioxyd auch vom Bleioxyd festgehalten wird.

Soll die absorbierte Schwefelsäure auch quantitativ bestimmt werden, so darf weder beim Einschieben noch beim Herausziehen Bleisuperoxyd aus dem Schiffchen fallen; man bedient sich dazu eines starken Messing- oder Kupferdrahts, der vorn zu einem rechtwinkligen, zugespitzten Häkchen umgebogen ist. Das vorgelegte Bleisuperoxyd muß natürlich sulfatfrei sein, oder man muß in einer kleinen Probe mindestens 25 g des gut durchgemischten, am besten durch ein feines Sieb geschickten Vorrats die Schwefelsäure bestimmt haben und bei jeder Analyse die entsprechende Menge abziehen.

Nach der Verbrennung werden die vorsichtig herausgezogenen Schiffchen in ein Becherglas entleert, dann in geeigneten Reagenzgläsern mit wenig 5%iger Sodalösung erwärmt und diese Lösung auf das Bleisuperoxyd gegossen: das Verfahren wird einige Male wiederholt, bis man im Becherglase etwa 60 cm³ Flüssigkeit hat. Man erwärmt mindestens eine Stunde auf dem siedenden Wasserbade, rührt dabei von Zeit zu Zeit um und zerdrückt die etwa vorhandenen Klümpchen. Man füllt endlich nach dem Erkalten die Flüssigkeit mit Niederschlag in einem Meßzylinder auf 100 cm³ auf, gibt für die rund 7 g Bleioxyd (spezifisches Gewicht etwa 7) noch 1 cm³ Wasser aus einer Pipette hinzu, dann hat man in Wirklichkeit 100 cm³ Flüssigkeit, gießt, um schnell zu filtrieren, auf ein nicht zu kleines trockenes Faltenfilter, gibt das zuerst meist trübe durchlaufende Filtrat wieder auf das Filter zurück und fällt endlich in einem gemessenen Teile (95 cm³), nachdem man vorsichtig mit Salzsäure angesäuert und erwärmt hat, die Schwefelsäure mit Chlorbaryum aus. Das gefundene Baryumsulfat wird auf 100 cm³ umgerechnet. Da sowohl das Verbrennungrohr und das Einsatzrohr, auch der Kontaktstern Spuren von Schwefelsäure zum Teil auch als Alkalisulfat zurückhalten, so spült man das Rohr mehrmals mit 5—10 cm³ Wasser aus, taucht die Spitze des Einsatzrohrs einige Male in einige Kubikzentimeter reines Wasser und gibt diese Waschwässer vor dem Auffüllen zu der Sodalösung. Auch der Kontaktstern wird in einem Reagenzglase mit einigen Kubikzentimetern Wasser abgespült. Diese Flüssigkeit wird natürlich zur Hauptmenge hinzugefügt. Da die porösen Porzellanschiffchen Spuren von Sulfaten (Gips) enthalten können, so muß man sie, bevor man sie zu einer Verbrennung mit gleichzeitiger Schwefelbestimmung gebrauchen kann, so oft mit verdünnter Salzsäure auskochen, bis die Flüssigkeit die Schwefelsäurereaktion nicht mehr gibt.

Enthält der zu verbrennende Stoff, z. B. Eiweiß, nur sehr wenig Schwefel, so ist es ratsam, mit demselben Bleisuperoxyd zwei Verbrennungen zu machen und den Schwefel nur einmal zu bestimmen.

Kommt es nur auf die Schwefelbestimmung an — auch hierfür wird die Methode von keiner anderen an Einfachheit und Genauigkeit übertroffen —, so absorbiert man einfacher mit kalzinierter Soda, die in 2 langen Schiffchen vorgelegt, aber etwas stärker, nämlich über 500°, erhitzt wird. Nach der Verbrennung löst man in Wasser auf, spült auch das Rohr und den Kontaktstern mit Wasser ab, säuert vorsichtig mit Salzsäure an und fällt mit Chlorbaryum.

4. Die Substanz enthält Chlor und Brom.

Diese Halogene treten bei der Verbrennung zum Teil frei, zum Teil mit Wasserstoff verbunden auf und werden auf jeden Fall von Bleisuperoxyd in einem Schiffchen, das nicht über 320° erhitzt wird, quantitativ zurückgehalten, das Brom als Oxybromid.¹⁾ Da das Oxybromid in Sodalösung nur schwer löslich ist, wird das Bleisuperoxyd in diesem Falle mit 20%iger, natürlich halogenfreier Natron- oder Kalilauge auf dem Wasserbade etwa 1 Stunde unter öfter wiederholtem Umrühren extrahiert, nach dem Erkalten auf 200 cm³ aufgefüllt, für das suspendierte Bleisuperoxyd die entsprechende Menge (1 cm³ für 7 g) Wasser noch besonders hinzugefügt, ein aliquoter Teil (etwa 190 cm³) durch ein trockenes Faltenfilter abfiltriert, das Filtrat mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat gefällt.

Chlor und Brom, wenn sie beide vorhanden sind, können nach den Regeln der quantitativen Analyse getrennt werden. Ist neben dem Halogen auch Schwefel vorhanden, so teilt man die alkalische Flüssigkeit in zwei Teile, bestimmt in dem einen die Schwefelsäure, in dem anderen das Halogen. Auch in diesem Falle ist es ratsam, um nicht mit zu kleinen Mengen zu arbeiten, mit demselben Bleisuperoxyd zwei Verbrennungen zu machen.

5. Die Substanz enthält Jod.

Jod wird von Bleisuperoxyd nur unvollständig zurückgehalten, man muß daher an seiner Stelle als Absorptionsmittel fein verteiltes Silber verwenden, sei es als sogenanntes „molekulares“ Silber (über die Darstellung siehe Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse. Otto Meissners Verlag. Hamburg 1906) oder als „Silber in Pulver“ (*Kahlbaum*); es wird wie das Bleisuperoxyd in Porzellanschiffchen verteilt. Ist die Substanz stickstofffrei, so gibt die Gewichtszunahme der vorher in geeigneten „Schweinchen“ (siehe S. 331) gewogenen Schiffchen unmittelbar die Menge des Jods. Chlor und Brom lassen sich natürlich in dieser einfachen Weise ebenfalls bestimmen. Wenn jedoch in der Substanz Stickstoff vorhanden war, so nimmt das Silber, sofern es nicht genügend erhitzt wurde, auch Salpetersäure

¹⁾ *M. Dennstedt und F. Hassler, Zeitschr. f. analyt. Chemie. S. 417. 1903.*

auf, man muß dann die Schiffchen bis zu konstantem Gewichte vorsichtig durch eine Bunsenflamme ziehen oder sie mit verdünnter Cyankaliumlösung extrahieren. Man filtriert in diesem Falle vom Silber ab, wäscht sorgfältig mit heißem Wasser nach und fällt im Filtrate das Jodsilber durch vorsichtigen Zusatz von Salpetersäure natürlich unter dem Abzuge.

Sind mehrere Halogene gleichzeitig vorhanden, so muß man Silber anwenden, sie lassen sich dann in dem Halogensilberniederschlage in bekannter Weise getrennt bestimmen. Enthält die Substanz neben Halogen auch Schwefel, so werden zwei lange Schiffchen, das eine stärker zu erhitze mit Silber, das andere nur auf 320° zu erhitze mit Bleisuperoxyd vorgelegt. Das Halogen findet sich nur im Silber, die Schwefelsäure teils im Silber, teils im Bleisuperoxyd.

Ehe man in diesem Falle das Silber mit Cyankaliumlösung behandelt, wird es mit heißem Wasser erschöpft, aus dem Wasser fällt man das Silber mit Salzsäure, filtriert und wäscht das Chlorsilber mit heißem Wasser aus. Das Filtrat gibt man zu dem alkalischen, filtrierten, dann angesäuerten Extrakt des Bleisuperoxyds und fällt darauf die Schwefelsäure mit Chlorbaryum.

Das mit Wasser erschöpfte Silber enthält das Halogen, das, wie schon beschrieben, extrahiert und bestimmt wird.

6. Die Substanz enthält Mineralbestandteile.

Sind die Mineralbestandteile in keiner Form flüchtig, so bleiben sie als Asche in dem gewogenen Schiffchen und können nach der Verbrennung zurückgewogen werden. Enthält die Asche Alkalien oder alkalische Erden, so kann von ihr Kohlensäure zurückgehalten werden. Man befeuchtet das zurückgewogene Schiffchen in einer geeigneten, vorher gewogenen Platinschale (sogenannten Weinschale) oder Porzellanschale mit einigen Tropfen Salzsäure, die Karbonate werden in Chloride übergeführt, man erwärmt erst vorsichtig, dann stärker und wägt die Schale für sich und das Schiffchen in seinem „Schweinchen“ zurück. Aus der Gewichts-differenz läßt sich, wenn nur ein Metall vorhanden ist, die Kohlensäure berechnen, die der im Natronkalkapparat gefundenen hinzuzuaddieren ist. Sind verschiedene Alkalien oder alkalische Erden oder Alkalien und alkalische Erden vorhanden, so müssen diese für eine genaue Berechnung, was kaum je nötig sein wird, besonders getrennt und bestimmt werden. Die Schwefelsäure und Phosphorsäure läßt sich ebenfalls in dem salzsauren Auszuge bestimmen.

Enthält die Substanz organisch gebundenen Phosphor, so geht dieser bei der Verbrennung ebenfalls in Phosphorsäure über, die dann im Schiffchen schmelzend oft Kohlepartikelchen umschließt und diese vor der vollständigen Verbrennung schützt. Handelt es sich nur um kleine Mengen, so wird die geschmolzene Phosphorsäure von dem porösen Schiffchen aufgenommen und die Kohle allmählich verbrannt, bei größeren Mengen gelingt das jedoch nicht, man muß dann die Verbrennung kurze Zeit unterbrechen, das

Schiffchen herausnehmen — das Rohr natürlich sofort wieder schließen — und das Schiffchen in eine flache Glasschale stellen, in die man dann, nicht in das Schiffchen, etwas verdünnte Salzsäure gibt. Die Säure dringt von außen in das Schiffchen, laugt die Phosphorsäure aus, während die davon frei gewordenen Kohlepartikelchen in dem Schiffchen liegen bleiben. Das vorsichtig bei etwa 120° getrocknete Schiffchen wird wieder in das Verbrennungsrohr eingeführt und die Verbrennung beendet.

Der organisch gebunden gewesene Phosphor wird nicht vollständig in der Asche gefunden, läßt sich also darin nicht quantitativ bestimmen.

7. Die Bestimmung des Stickstoffs.

Der physiologische Chemiker wird im allgemeinen die *Kjeldahlsche* Methode der Stickstoffbestimmung bevorzugen. Handelt es sich aber um schwer darstellbare Stoffe, die in genügender Reinheit nur in geringer Menge zur Verfügung stehen, so daß an Material gespart werden muß, dann wird er zu dem bewährten *Dumasschen* Verfahren zurückkehren, das auch mit kleinen Stoffmengen genaue Resultate gibt.

Auch für das *Dumassche* Verfahren können die vielflammigen Verbrennungsöfen als veraltet gelten, man kommt mit dem S. 326 beschriebenen Gestell und mit 4 guten Bunsen- oder Teklubrennern vollkommen aus. Besonders bewährt hat sich das schon auf S. 328 beschriebene Universalgestell, das für die Stickstoffbestimmung hergerichtet Fig. 466 wiedergibt.

Das ebenfalls 86 cm lange Verbrennungsrohr ist wie folgt beschickt: Die Füllung beginnt mit einem 20 cm langen zusammengerollten Kupferdrahtnetz, das vom Stopfen 8 cm entfernt bleibt, es folgt ein kurzer Pfropfen aus oxydiertem Kupferdrahtnetz, darauf eine 28 cm lange Schicht von grobem Kupferoxyd, mit einem zweiten Drahtnetzpfropfen festgehalten. Die nächstfolgenden 18 cm dienen zur Aufnahme der Substanz, die man entweder mit feinem Kupferoxyd nach *Mitscherlichs* Verfahren mit dem Mischdrahte mischt, oder die man in einem leicht selbst anzufertigenden Schiffchen aus Kupferblech¹⁾ abwägt und mit feinem Kupferoxyd gemischt in das Rohr einschiebt. Es folgt noch eine 10 cm lange Rolle aus oxydiertem Kupferdrahtnetz.

Das *Schiffsche* Azotometer mit Trichteransatz trägt ein besonders geknicktes Gaszuleitungsrohr, wodurch ein Zurücksteigen der Kalilauge in das Verbrennungsrohr erschwert wird. Außerdem empfiehlt es sich, zwischen Azotometer und Verbrennungsrohr ein Rückschlagventil einzuschalten; man kann dann auch wohl mal die Verbrennung sich selbst überlassen, ohne ein Mißgeschick durch Zurücksteigen der Lauge befürchten zu müssen.

Die Kohlensäure zur Verdrängung der Luft vor Beginn der Verbrennung und des Stickstoffs zum Schlusse wird am besten aus Natriumbikarbonat in einem besonderen, nicht zu kurz und eng gewählten Rohre mit einer kleinen Flamme vorgenommen. Den vorderen Teil dieses Rohrs

¹⁾ S. M. Dennstedt, Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse. S. 89.

lasse man kalt, damit die dort liegenden Stücke das kondensierte Wasser aus dem nicht getrockneten Bikarbonate aufnehmen können. Diese Stücke werden nach jeder Verbrennung erneuert, wenn die Füllung des Rohrs für mehrere Operationen dienen soll.

Ist die Luft verdrängt, so wird, ohne den Sauerstoffstrom aus dem Bikarbonat ganz zu unterbrechen, mit der Vergasung und Verbrennung der Substanz begonnen, indem man von hinten nach vorn mit einem Brenner und aufgesetztem halben Dache das Rohr allmählich erhitzt und zum Glühen bringt. Natürlich muß der vordere Teil des Rohres mit den

Fig. 486.

drei mit Spalt versehenen und ganz aufgedrehten Brennern schon zur Rotglut erhitzt sein. Ist die Verbrennung der Substanz beendet, so wird zum Schlusse das Rohr in seiner ganzen Länge mit den Dächern bedeckt und, indem man die vier Brenner gleichmäßig verteilt, durchgeglüht. Ist schließlich der Stickstoff durch die zuletzt wieder stärker aus dem Bikarbonat entwickelte Kohlensäure verdrängt und das Azotometer abgespannt, dann wird das Kupferschiffchen und die vordere Kupferdrahtnetzrolle aus dem noch glühenden Rohre herausgezogen und durch Einleiten von Sauerstoff oder Luft im Rohre reduziertes Kupfer wieder oxydiert; das Rohr ist dann wieder gebrauchsfertig.

Bestimmung des Stickstoffs nach der Methode von Kjeldahl.

Von **P. Rona**, Berlin.

Prinzip der Methode.

Die organische Substanz, die auf ihren Stickstoffgehalt untersucht werden soll, wird mit konzentrierter Schwefelsäure in Gegenwart eines Katalysators zerstört, wobei aller Stickstoff in Ammoniak übergeführt wird. Das in der sauren Lösung als Ammonsulfat vorhandene Ammoniak wird durch einen Überschuß von Natronlauge in Freiheit gesetzt, abdestilliert und in titrierter Schwefelsäure aufgefangen.¹⁾

Die Methode soll zunächst für Harn genau beschrieben werden. Die nötigen Reagenzien und Apparate sind:

1. Rundkolben aus hartem (Jenenser) Glas von ca. 15 cm Halslänge und ca. 750 cm³ Inhalt.
2. Destillationsvorrichtung.
3. Konzentrierte stickstofffreie Schwefelsäure.
4. 33%ige stickstofffreie Natronlauge.
5. 1/10-Normalschwefelsäure und 1/10-Normalnatronlauge.
6. Kristallisiertes Kupfersulfat.
7. Kristallisiertes Kaliumsulfat.

¹⁾ *J. Kjeldahl*, Neue Methode zur Bestimmung des Stickstoffes in organischen Körpern. Zeitschr. f. analyt. Chemie. Bd. 22. S. 366 (1883). Die Literatur über die Methode bis zum Jahre 1894 ist in *J. Ephraim*, Sammlung der wichtigsten Originalarbeiten über Analyse der Nahrungsmittel. Leipzig (Barth) 1895 zusammengestellt. Theoretische Bemerkungen über die Methode findet man unter anderen in den folgenden Arbeiten: *G. Bredig* und *J. W. Brown*, Katalytische Oxydationen organischer Substanzen mit konzentrierter Schwefelsäure. I. Beiträge zur chemischen Kinetik der Kjeldahlanalyse und Naphtalinoxidation. Zeitschr. f. physikal. Chemie. Bd. 46. S. 502 (1903). — *F. W. Dafert*, Beiträge zur Kenntnis des Kjeldahlschen Stickstoffbestimmungsverfahrens. Landwirtschaftliche Versuchsstation. Bd. 34. S. 311 (1887); vgl. auch Sitzungsbericht der nieder-rheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde. 1884. S. 203. Zeitschr. f. analyt. Chemie. Bd. 24. S. 454 (1885). — *Alexander v. Asbóth*, Über allgemeinere Anwendung der Kjeldahlmethode der Stickstoffbestimmung. Chem. Zentralbl. Bd. 17. S. 161 (1886). — *H. Malfatti*, Zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl. Zeitschr. f. physiol. Chemie. Bd. 39. S. 467 (1903). — *O. Folin*, Beiträge zur Chemie des Kreatins und Kreatinins im Harn. Zeitschr. f. physiol. Chemie. Bd. 41. S. 223 (1904).

gelöst, und nichts oder fast nichts davon gelangt in den Arbeitsraum. Derselbe Apparat kann dann zum Überdestillieren des gebildeten Ammoniaks benutzt werden.

Der Aufsatz des Destillierkolbens hat die Aufgabe, ein eventuelles Überspritzen von Natronlauge in die Vorlage zu verhüten. Die von *O. Reitmair* und *Stutzer*¹⁾ empfohlene Form (Fig. 478 und 479) hat sich sehr gut bewährt. Eine empfehlenswerte

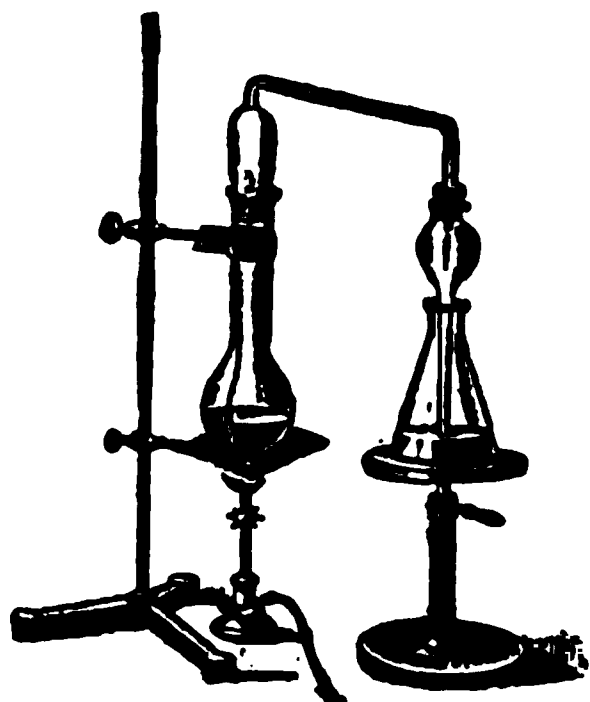


Fig. 477.



Fig. 478.



Fig. 479.

Modifikation dieses Aufsatzes rührt von *C. G. Hopkins*²⁾ her (Fig. 480). Sie besteht in den seitlichen Durchbohrungen der Rohrteile *C* und *C'*

bei *A* und *A'*. Hierdurch wird nicht allein ein Überreißen des fixen Alkalis, sondern auch das lästige Stoßen der Flüssigkeit vermieden, da die Dämpfe freien Abzug haben und durch die bei *C* und *C'* zurückfließende, kondensierte

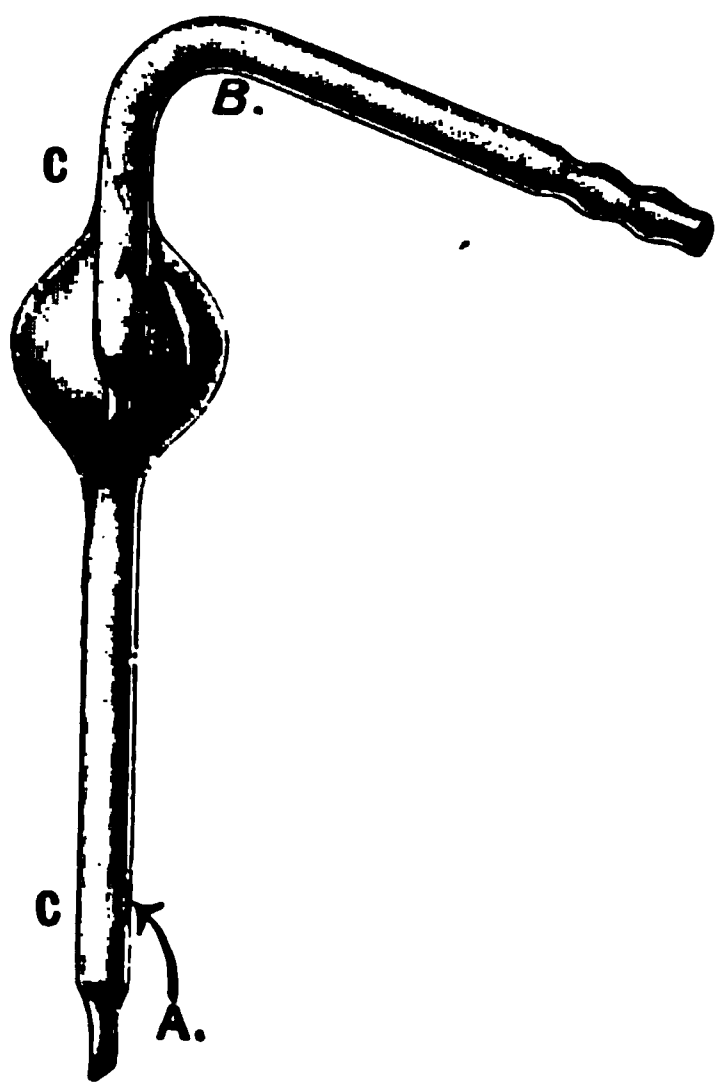


Fig. 480.



Fig. 481.

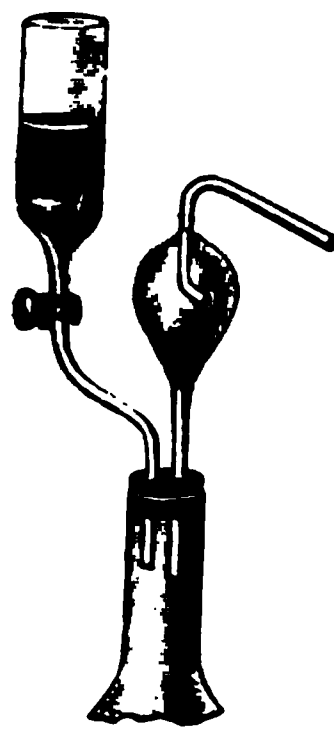


Fig. 482.

Flüssigkeit nicht aufgehalten werden. Dieselbe Wirkung hat auch der Auf-

¹⁾ *O. Reitmair* und *A. Stutzer*, Repert. d. analyt. Chemie. Bd. 5. S. 232. Zeitschr. f. analyt. Chemie. Bd. 25. S. 582 (1886).

²⁾ *C. G. Hopkins*, A new safety distillation tube for rapid work in nitrogen determination. Journ. of the Amer. Chem. Soc. Vol. 18. p. 227 (1896).

einem Wägegläschen abgewogen, in den Destillierkolben geworfen, das Wägegläschen zurückgewogen. Klebrige Organe können in genau abgewogenem stickstofffreiem Filtrierpapier gewogen und in letzteres eingehüllt in den Kolben geschoben werden.

In allen Fällen, wo es angängig ist, soll frischer Kot zur Untersuchung gebracht werden, da beim Trocknen des Kotes, auch bei Säurezusatz, Stickstoffverluste unvermeidlich sind.¹⁾ Der frische Kot wird mit schwacher (0.5%iger) Salz- oder Schwefelsäure angerieben und von dem Gemisch ein aliquoter Gewichts- oder Volumenteil genommen. Kann der Kot nicht gleich verarbeitet werden, so muß er getrocknet werden. *Argutinsky*²⁾ übergießt die Fäzes mit 200 cm³ einer schwachen Schwefelsäurelösung (10 cm³ Schwefelsäure auf ein Liter Wasser) und dickt das Gemisch auf dem Wasserbade zu einem gleichmäßigen Brei, schließlich zu einer gleichmäßigen asphaltartigen Masse ein. Das Trocknen des Kotes wird nach *Poda*³⁾, wie folgt, ausgeführt. Die Fäzes werden in einer Porzellanschale, deren Gewicht inklusive Glasstab bekannt ist, abgewogen und auf einem schwach siedenden und durch eine kleine Flamme erhitzten Wasserbade unter häufigem Umrühren eingedampft. Wenn die Konsistenz zähflüssig geworden ist (nach 4—6 Stunden), wird das an den Wandungen Haftende mit einem Messer zusammengekratzt und das Ganze mit etwa 50 cm³ absolutem Alkohol zusammengerührt. Nach weiterer vorsichtiger, etwa einstündiger Trocknung auf dem Wasserbade werden wieder 25 cm³ absoluten Alkohols hinzugefügt, sorgfältig verrieben, wieder verdunstet und mit dem Zusatz von Alkohol und mit dem Erwärmen fortgefahren, bis die Fäzes nach dem Abkühlen pulverisierbar geworden sind. Der so vorbehandelte Kot enthält 2—5% Wasser. Kot vom Pferd, Kaninchen, Schaf, Ziege u. dgl. wird nach dem Ausbreiten in dünner Schicht in kurzer Zeit bei Zimmertemperatur hinreichend trocken. Über die Prüfung des Kotes auf den Gehalt an Stickstoff, der in Form von Stoffwechselprodukten darin enthalten ist, vgl. Band III; es sei hier nur erwähnt, daß es sich empfiehlt, den verhältnismäßig trockenen Kot von Schaf, Ziege, Kaninchen, sofern er nicht frisch untersucht werden kann, durch Zugabe von Schwefelkohlenstoff, auf je 100 g des Kotes 1 cm³ Schwefelkohlenstoff, zu konservieren.⁴⁾ Man bewahre den Kot in luftdicht schließenden Gefäßen auf. Beim Trocknen von großen Mengen von Kot im Vakuumtrockenschranke verfuhr *Durig*⁵⁾ in der Weise, daß die Fäzes auf lange, 1 cm tiefe Porzellanschalen aufgestrichen und in dem ganzen Raume

¹⁾ *A. Zaitschek*, Zur Methodik der Bestimmung des Stickstoffs und des Eiweißgehaltes der Fäzes. *Pflügers Archiv*. Bd. 98. S. 595 (1903).

²⁾ l. c.

³⁾ *Poda*, Eine neue Methode der Trocknung des Kotes. *Zeitschr. f. physiol. Chemie*. Bd. 25. S. 355 (1898).

⁴⁾ *A. Stutzer, E. Merres, L. Seidler*, Untersuchung des Kotes auf den Gehalt an Stickstoff, der in Form von Stoffwechselprodukten darin enthalten ist. *Biochem. Zeitschr.* Bd. 9. S. 311 (1908).

⁵⁾ l. c.

des Trockenschranks abwechselnd Kotschalen und flache Schwefelsäureschalen geschichtet wurden. Nach einigen Stunden ist der Kot bereits so fest, daß sich die Oberfläche durch den Nickelspatel auf der Schale in kleine Wellen und Runzeln aufräuen läßt. Nach zwei Stunden wird der Kot bröckelig und kann gewendet werden. Bei breiigem, stark mit Chloroform versetztem Kot war nach 12stündigem Trocknen der Kot bereits mahlbar. Die Trockentemperatur lag bei ca. 50°. Bei Verarbeitung von Vogelexkrementen verfuhr *E. Friedmann*¹⁾ in der Weise, daß diese mit schwacher (ca. 5%iger) Schwefelsäure versetzt und mit großen Mengen (150—200°) wasserfreiem Natriumsulfat sorgfältig verrieben wurden. Das gleichmäßige Pulver wird nun gewogen und in einem aliquoten Teil der Stickstoff bestimmt. Der Harn soll ganz frisch zur Untersuchung kommen. Ist dies aus irgend einem Grunde unmöglich, so wird nach *Cronheim*²⁾ als Konservierungsmittel am besten Thymol in alkoholischer Lösung (10%ige Lösung in 96%igem Alkohol) und NaFl (gesättigte wässrige Lösung, etwa 4%), und zwar 1 cm³ auf 100 cm³ Urin angewendet. Über andere Konservierungsmittel vgl. *Varges*³⁾, *Schweissinger*⁴⁾.

Die letzterwähnten Substanzen, Kot, Brot, Fleisch erfordern für ihren Aufschluß viel längere Zeit als der Harn. Da bei der Zersetzung oft starkes Schäumen eintritt, soll die Erhitzung anfangs sehr vorsichtig, mit kleiner Flamme geschehen. Es setzen sich auch bei der Analyse von Nahrungsmitteln und Fäzes nicht selten im oberen gewölbten Teil des Kolbens halbverkohlte Massen ab, die durch Umschütteln nicht zu lösen sind und auch der Verbrennung hartnäckig widerstehen. Man muß dann den Kolben völlig erkalten lassen, die anhängenden Massen mit Wasser herunterspülen und aufs neue erhitzen (*Salkowski*). Bei solchen schwer aufschließbaren Stoffen ist großes Gewicht auf wiederholte Erneuerung der konzentrierten Schwefelsäure zu legen. Das Erhitzen muß unter Umständen 10, ja 20 Stunden dauern und muß auch nach vollständiger Entfärbung noch 1—2 Stunden fortgesetzt werden. In solchen Fällen mag es vielleicht auch von Vorteil sein, nach der Vorschrift von *Kreusler*⁵⁾ statt der konzentrierten Schwefelsäure mit Phosphorsäureanhydrid versetzte Schwefelsäure (200 g P₂O₅ auf 1 l konzen-

¹⁾ Mündliche Mitteilung.

²⁾ *W. Cronheim*, Konservierung des Harns für analytische und kalorimetrische Zwecke. Archiv f. Anat. u. Physiol. 1902. Suppl. 262. Thymol wurde zur Konservierung des Harnes zuerst von *Lewin* empfohlen. Virchows Archiv. Bd. 65. S. 164 (1875). Man beachte, daß Thymol die Millonsche Reaktion gibt!

³⁾ *Varges*, Beiträge zur Harnkonservierung. Pharm. Zentralh. Bd. 43. S. 75 (1902).

⁴⁾ *O. Schweissinger*, Beitrag zur Harnkonservierung. Pharm. Zentralh. Bd. 43. S. 118 (1902). Es sei darauf hingewiesen, daß Zusatz von Formaldehyd zum Harn als Konservierungsmittel viele wichtige Reaktionen, wie die auf Indikan, Harnsäure, Acetessigsäure, Pentosen usw., stört. Für den Nachweis von Harnstoff, Gallenfarbstoff ist ein Formaldehydzusatz geeignet. Vgl. *M. Jaffé*, Therapie der Gegenwart. 1902. S. 158.

⁵⁾ *V. Kreusler*, Beiträge zur quantitativen Bestimmung des Stickstoffs. Neuere Beobachtungen über die Will-Varrentrapsche Methode der Stickstoffbestimmung nebst einigen Beobachtungen betreffend die Methode von *Kjeldahl*. Landwirtsch. Versuchsstation. Bd. 31. S. 248 (1885).

trierter H_2SO_4) zu verwenden. Besonders wirksam sind als Katalysatoren metallisches Quecksilber oder Quecksilberoxyd.¹⁾ Man fügt zu der mit 15—20 cm^3 Schwefelsäure versetzten Substanz einen Tropfen Quecksilber oder 0.3—0.4 g vorher gut verriebenes Quecksilberoxyd, Hydr. oxydat. flavum. Das Quecksilber entnimmt man vorteilhaft mittelst einer automatischen Pipette oder aus einem Behälter, dem nach Bedarf bequem ein Tropfen entnommen werden kann (vgl. Fig. 489). Der Zusatz von HgO hat nach *Salkowski*²⁾ jedoch außer der vorherigen Abwägung die Unannehmlichkeit, daß beim Übergießen desselben mit Schwefelsäure durch Umhüllung der einzelnen Partikelchen mit Quecksilbersulfat sich leicht harte Brocken bilden, die der Auflösung hartnäckig widerstehen und auch Stoßen verursachen können. *Salkowski* schlägt daher vor, statt HgO einige Kubikzentimeter einer Lösung von Mercuriacetat von annähernd bekanntem Gehalt anzuwenden, z. B. 5—6 cm^3 einer ohne Erwärmen hergestellten 10%igen Mercuriacetatlösung. Dadurch wird dem Gemisch Wasser zu-

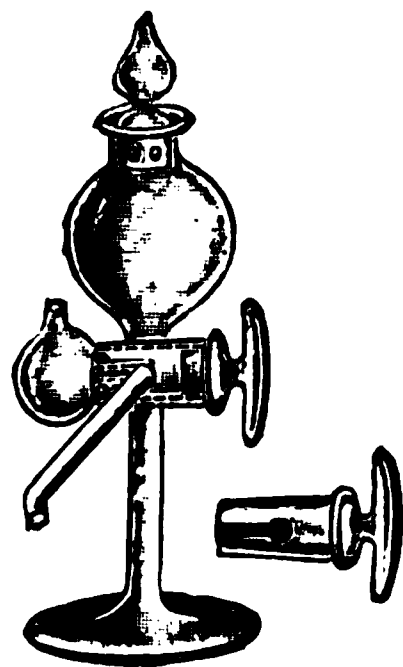


Fig. 489.

geführt, was aber, wie bereits früher *Asbóth*, *Malfatti* und *Folin*³⁾ betont haben, nicht nur nicht schädlich, sondern förderlich für den Ablauf der Reaktion ist, da der Aufschluß zum Teil ein hydrolytischer Vorgang ist, der der Gegenwart von Wasser bedarf. Bei der Analyse trockener Substanzen ist stets etwas Wasser hinzuzufügen. Wendet man Quecksilber bei der Kjeldahlbestimmung an, so empfiehlt es sich, die Bestimmung ohne Unterbrechung zu Ende zu führen, oder mindestens so weit zu fördern, bis die schwefelsaure Lösung mit Wasser verdünnt werden kann; sonst scheiden sich feste, am Glas haftende Niederschläge von vermutlich Mercuriammonsulfat aus, die auch durch Kochen mit Wasser

nicht oder nur schwer vom Glase abzulösen sind. Es ist auch zweifelhaft, ob sie beim nachfolgenden Kochen mit Natronlauge und Natriumthiosulfat vollständig zersetzt werden.

Wendet man Quecksilber als Katalysator an, so müssen die gebildeten Mercurammonverbindungen⁴⁾, die beim Abdestillieren des Ammoniaks durch Natronlauge nicht zerlegt werden, noch zerstört werden. Am bequemsten erreicht man dies nach dem Vorschlag von *C. Neuberg*⁵⁾ durch Anwendung des käuflichen Natriumthiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$). Dieses Salz fügt man entweder in gepulvertem Zustande (1 g für 0.4 g HgO bzw. 2.7 g auf 1 g Hg) zugleich mit der Lauge zu der abzudestillierenden Flüssigkeit

¹⁾ *H. Wilfarth*, Eine Modifikation der *Kjeldahl*schen Stickstoffbestimmungsmethode. Chem. Zentralbl. Bd. 16. 1885. S. 17 u. 113.

²⁾ *E. Salkowski*, Physiologisch-chemische Notizen. Zeitschr. f. physiol. Chemie. Bd. 57. S. 515 (1908).

³⁾ l. c.

⁴⁾ Vgl. u. a. *H. Moreigne*, Dosage de l'azote urinaire total. Bull. de la Soc. chim. [3]. 11. 959 (1894).

⁵⁾ *C. Neuberg*, Zur Methodik der *Kjeldahl*bestimmung. *Hofmeisters Beitr.* Bd. 2. S. 214 (1902).

hinzu, oder man hält eine ca. 20%ige Lösung davon (bezogen auf das kristallisierte Salz) vorrätig und mischt 40 cm³ der Natronlauge von 1.34 spezifischem Gewicht (die bei Verwendung von 10 cm³ konzentrierter Schwefelsäure genügen) mit 10 cm³ dieser Lösung.¹⁾ *Dehon*²⁾ empfiehlt ferner sehr warm zur Zersetzung der Quecksilberammoniak nach dem Vorschlag von *Maquenne* und *Roux*³⁾ das Natriumhypophosphit. Zu der etwa 500 cm³ betragenden Flüssigkeit fügt man 1 g Hypophosphit zu; auf alle Fälle kann man das Gemisch ca. 10 Minuten auf 60—70° erwärmen. Nach dem Erkalten macht man alkalisch und destilliert, nachdem man etwas Talk hinzugefügt hat. Wendet man Zinkstaub an, so werden die Ammoniakverbindungen ebenfalls zerlegt, gleichzeitig wird das Schäumen verhindert.

Bedeutend schneller erfolgt der Aufschluß der Substanz, wenn man, wie bereits beim Harn erwähnt, gleichzeitig mehrere Katalysatoren benutzt. So werden Quecksilber oder Quecksilberoxyd mit Kupfersulfat oder Kaliumsulfat (letzteres wirkt eigentlich nicht als „Katalysator“, sondern dadurch, daß es die Siedetemperatur der Schwefelsäure erhöht und damit die Möglichkeit gibt, die Reaktionstemperatur und infolgedessen die Reaktionsgeschwindigkeit zu steigern) kombiniert. Folgende Zusammenstellung (*Wedemeyer* und *Arnold*⁴⁾) zeigt die Zeit an, während welcher für 1 g Eiweiß bei Anwendung verschiedener Katalysatoren das Gemisch vollständig entfärbt wurde, bzw. eine Blaufärbung auftrat.

Nach <i>Gunning</i> ⁵⁾	nach <i>Arnold</i> ⁶⁾
40 g H ₂ SO ₄ + 20 g K ₂ SO ₄	40 g H ₂ SO ₄ + 1 g CuSO ₄ + 1 g HgO
50 Minuten	40 Minuten
nach <i>Gunning-Arnold</i>	
40 g H ₂ SO ₄ + 20 g K ₂ SO ₄ + 1 g HgO + 1 g CuSO ₄	
18 Minuten	

¹⁾ *E. Salkowski*, l. c. Vgl. *H. Snyder*, An error in the present official method for the determination of the albuminoid nitrogen, and the effect of the presence of metals precipitable by potassium sulphide in the determination of nitrogen by *Kjeldahl* method. Journ. of the amer. chem. Soc. Vol. 13. p. 212. Zeitschr. f. anal. Chem. Bd. 32. S. 239 (1893).

²⁾ *M. Dehon*, Sur la technique de la détermination du coefficient azoturique. Journ. de Physiol. T. 7. p. 497 (1905).

³⁾ *Maquenne* et *Roux*, Observations sur le dosage de l'azote par le procédé de *Kjeldahl*. Bull. soc. chim. T. 21. [3.] p. 312 (1899).

⁴⁾ *C. Arnold* und *K. Wedemeyer*, Beiträge zur Stickstoffbestimmung nach *Kjeldahl*. Die Wirkung verschiedener Oxydationsmittel. Zeitschr. f. analyt. Chemie. Bd. 31. S. 525 (1892).

⁵⁾ *J. Gunning*, Über eine Modifikation der *Kjeldahl*schen Methode. Zeitschr. f. anal. Chem. Bd. 28. S. 188 (1889).

⁶⁾ *C. Arnold*, Zur *Kjeldahl*schen Methode der Stickstoffbestimmung. Chem. Zentrallbl. Bd. 17. S. 337 (1886). Zeitschr. f. analyt. Chemie. Bd. 25. S. 581 (1886).

Da nach dem ursprünglichen Verfahren von *Gunning* starkes Schäumen eintritt, so empfiehlt es sich, zuerst nur mit Schwefelsäure und dem vierten Teil ihres Gewichtes an Kaliumsulfat zu kochen und erst nach 10—15 Minuten langem Kochen den Rest des Kaliumsulfats hinzuzufügen. Noch einmal muß mit Nachdruck darauf hingewiesen werden, die Kochdauer nicht zu kurz zu bemessen. Aufhellung der Flüssigkeit ist keineswegs immer (namentlich nicht bei kohlenstoffarmen Substanzen) ein Zeichen, daß die Überführung des ganzen Stickstoffs in Ammoniak vollendet ist.¹⁾ *Sörensen* und *Pedersen*²⁾ empfehlen bei Substanzen, die sich wie Kreatin in konzentrierter Schwefelsäure lösen und damit ohne Verkohlung gekocht werden können, ein wenig einer stickstofffreien organischen Substanz (am besten Rohrzucker) zuzufügen, die stark verkohlt; dadurch wird die Vollendung der Zersetzung sichtbar.

Die gleichzeitige Verwendung mehrerer Katalysatoren geschieht auch bei der vom Verband der Versuchsstationen ausgearbeiteten Methode für Bestimmung des Gesamtstickstoffs in Düngemitteln, die organischen Stickstoff (bei Abwesenheit von Salpeter) enthalten.³⁾ Bei dieser werden 1 bis 2 g Substanz mit 20 cm³ phosphorsäurehaltiger Schwefelsäure (200 g P₂O₅ im Liter) und einem Tropfen Quecksilber, bei schäumenden Substanzen auch mit etwas Paraffin versetzt und über freier Flamme auf einem eisernen Gestell so lange gekocht (nachdem man den Hals mit einer gestielten Glaskugel locker verschlossen hat), bis die Flüssigkeit farblos ist. Die Aufschlußdauer beträgt durchwegs drei Stunden. Bei dem Verfahren nach *Gunning* werden 1 g Substanz mit 20 cm³ stickstofffreier, konzentrierter, phosphorsäurehaltiger Schwefelsäure unter Zusatz von einem Tropfen Quecksilber (etwa 1 g) bis zur Auflösung erhitzt, was in ungefähr 15 Minuten erreicht ist; darauf werden 15—18 g chemisch reines stickstofffreies Kaliumsulfat zugegeben und die Mischung weiter gekocht; nach eingetretener Farblosigkeit wird das Erhitzen noch weitere 15 Minuten fortgesetzt. Die aufgeschlossene Masse wird nach etwa 10 Minuten langem Stehen mit Wasser verdünnt. Bei Substanzen, die nicht schäumen, kann das Kaliumsulfat gleich zu Anfang zugegeben werden.

Die zahlreichen Modifikationen der Stickstoffbestimmung nach *Kjeldahl* betreffen nur Einzelheiten, nicht das Wesen der Methode.⁴⁾ Mehr an

¹⁾ Vgl. hierzu u. a.: *C. Beger, G. Fingerling, A. Morgen*, Über die Stickstoffbestimmung nach *Kjeldahl* im Kreatin. Zeitschr. f. physiol. Chemie. Bd. 39. S. 329 (1903), dann *P. B. Hawk*, On the digestion of urine in the determination of nitrogen by the *Kjeldahl* method. Journ. Amer. Chem. Soc. Vol. 29. p. 1634 (1907). — *B. Schöndorff*, Über die von *Kutscher* und *Steudel* beobachtete Unsicherheit in der Methode der Stickstoffbestimmung nach *Kjeldahl*. Pflügers Archiv. Bd. 98. S. 130 (1903), ferner die bereits zitierten Arbeiten von *Malfatti, Folin, Sörensen* und *Pedersen*.

²⁾ *S. P. L. Sörensen* und *C. Pedersen*, Über die *Kjeldahlsche* Stickstoffbestimmungsmethode. Zeitschr. f. physiol. Chemie. Bd. 39. S. 513 (1903); hierzu auch *v. Asbóth*, l. c.

³⁾ Vgl. *C. Beger, G. Fingerling, A. Morgen*, l. c.; ferner auch *Heffter, Hollrung* und *Morgen*. Zeitschr. f. analyt. Chemie. Bd. 23. S. 553 (1884).

⁴⁾ Vgl. auch *Bernard Dyer*, *Kjeldahls method for the determination of nitrogen*. Journ. of the Chem. Soc. London Vol. 67. p. 811 (1895).

nochmals mit 300 cm^3 Wasser aufgeköcht; die vereinigten Auszüge läßt man 1—2 Tage absitzen, säuert deren Filtrat eben mit Salzsäure an, dialysiert, bis im Wasser keine Salzsäure mehr nachzuweisen ist, was etwa in 8 Tagen erreicht wird. Die Lösung bewahrt man in einer mit einem Wattebausch verschlossenen Flasche auf. Lackmoid-Malachitgrün, hergestellt durch Versetzen von 150 cm^3 einer gesättigten alkoholischen Lackmoidlösung (10 g Lackmoid in 150 cm^3 Alkohol gelöst, filtriert) mit 10 bis 15 cm^3 einer 2%igen alkoholischen Lösung von Malachitgrün. Rosolsäure (0.2%ige alkoholische Lösung); Kongorot (1 g in 1 l Alkohol); Methylorange, wässrige Lösung 1:1000. Cochenilletinktur, 3 g Cochenille in 25 cm^3 verdünntem (1:3—4) Alkohol, nach einigen Tagen filtriert; Luteol (0.2%ige alkoholische Lösung).

Als Titerflüssigkeit wird Natronlauge, auch Barytlauge benutzt. Vorteilhaft wird der Titer gegen Oxalsäure gestellt. Man löst 4.5 g reine Oxalsäure in 1 l destilliertem Wasser. 1 cm^3 dieser Lösung entspricht genau 1 mg Stickstoff. Die Berechnung wird also sehr einfach (*Palladin*¹⁾).

Zum Schluß muß noch einmal darauf hingewiesen werden, daß sämtliche Reagenzien, die zur Anwendung kommen, durch eine blinde Probe auf ihre Stickstofffreiheit geprüft werden müssen.

Der Stickstoff kann nach den Untersuchungen von *F. W. Dafert*²⁾ ohne Vorbereitung mittelst der *Kjeldahlschen* Methode bestimmt werden in allen Amiden, Ammoniumbasen, Pyridin- und Chinolinkörpern, Alkaloiden, Bitterstoffen. Eiweißkörpern und verwandten Substanzen, höchstwahrscheinlich auch bei Indolabkömmlingen. Einer Vorbehandlung, die in dem Zusatz einer organischen Substanz, Reduktion mit Zinkstaub besteht, bedürfen im allgemeinen solche Körper, die Stickstoff an Sauerstoff oder an ein zweites Stickstoffatom gebunden enthalten, das sind (mit einzelnen Ausnahmen) folgende Verbindungen: alle Nitro-, Nitroso-, Azo-, Diazo-, Hydrazo-, Aminoazokörper, die Verbindungen der Salpetersäure und der salpetrigen

¹⁾ Briefliche Mitteilung.

²⁾ *F. W. Dafert*, Beiträge zur Kenntnis des *Kjeldahlschen* Stickstoffbestimmungsverfahrens. Landw. Versuchsstation. Bd. 34. S. 311 (1887), ferner auch *C. Arnold* und *K. Wedemeyer*, l. c., *A. v. Asbóth*, l. c. — *A. Atterberg*, Die *Gunningsche* Modifikation der *Kjeldahlschen* Stickstoffbestimmungsmethode. Chem.-Ztg. Bd. 14. S. 509 (1890). — *M. Krüger*, Über die Bestimmung des Stickstoffs in Benzol-, Pyridin- und Chinolinderivaten nach der *Kjeldahlschen* Methode. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 27. S. 609 (1894). — *Cl. Flamand* und *B. Prager*, Analyse von Verbindungen mit Stickstoff-Stickstoffbindung nach der *Kjeldahlschen* Methode. Ber. d. Deutschen chem. Ges. Jg. 38. S. 559 (1905). — *S. P. L. Sorrensen* und *A. C. Andersen*, Läßt sich der Stickstoffgehalt in Lysin und ähnlichen Verbindungen nach *Kjeldahl* bestimmen? Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 44. S. 429 (1905). — *K. Andrlík*, Zeitschr. f. Zuckerindustrie in Böhmen. Bd. 26. S. 667 (1902). — *E. Bosshard*, Zur Stickstoffbestimmung nach *Kjeldahl*. Zeitschr. f. analyt. Chemie. Bd. 24. S. 199 (1885). — *Asbóth* (l. c.) empfiehlt Rohrzucker (1 g auf 0.5 g Substanz) in allen Fällen anzuwenden, in denen der Stickstoff als Oxyd oder in der Cyangruppe vorkommt.

Säure, die Hydrazine, wahrscheinlich auch die Cyanverbindungen.¹⁾ Um bei salpetersauren Salzen die Gesamtmenge des Stickstoffs als Ammoniak zu erhalten, schlug *A. v. Asboth*²⁾ die Beimischung von Benzoesäure (auf 0.5 g Salpeter 1.7 g Benzoesäure) vor. Nach *Jodlbauer*³⁾ soll statt Benzoesäure das leicht zu nitrierende Phenol benutzt werden. Die gebildete Nitroverbindung wird dann mit Zinkstaub zur Aminoverbindung reduziert. Auf 0.2 bis 0.5 g Kaliumnitrat oder die entsprechende Menge einer anderen salpetersauren Verbindung verwendet man 20 cm³ konzentrierte Schwefelsäure und 2.5 cm³ Phenolschwefelsäure (durch Auflösen von 50 g Phenol in konzentrierter H₂SO₄ zu 100 cm³ erhalten). Dann reduziert man mit 2 bis 3 g Zinkstaub und versetzt mit 5 Tropfen Platinchlorid (0.04 g Pt. in 1 cm³ enthaltend⁴⁾). Nach *Süllcald*⁵⁾ ist die Methode vorteilhaft in folgender Weise abzuändern: 0.5 g Salpeter oder 1 g salpeterhaltige Düngemittel werden in einem Rundkolben von 150 cm³ Inhalt mit 1/2 cm³ destilliertem Wasser befeuchtet, dann aus einem Tropftrichter 25 cm³ einer 4%igen Lösung von Phenol in konzentrierter H₂SO₄ zunächst tropfenweise zugesetzt. Nach dem Lösen der Substanz werden unter Kühlung 2.5 g Zinkstaub hinzugefügt; nach 1/4-stündigem Stehenlassen erhitzt man nach Zusatz von Quecksilber anfangs über kleiner, dann über voller Flamme. *Förster*⁶⁾ empfiehlt, den Zusatz von Platinchlorid zu unterlassen und eine 5—6% Phenol oder Salizylsäure enthaltende Schwefelsäure anzuwenden, die nach der vollständigen Lösung des Salpeters mit etwa der gleichen Menge reiner Schwefelsäure zu verdünnen ist. Nachdem der Salpeter vollständig gelöst ist, fügt man 3—5 g reines unterschwefligsaures Natrium hinzu und verdünnt das Säuregemisch nach der Beendigung der eintretenden Reaktion und Zusatz von etwa 0.5 g Hg mit 10—20 cm³ konzentrierter H₂SO₄. — Zum Schluß sei noch das Verfahren von *O. Reitmair*⁷⁾ angeführt, zur Analyse salpetersäurehaltiger Düngemittel, bei welchem die Salpetersäure vor der Aufschließung entfernt wird. 1 g der feingepulverten Substanz wird in einem flachen Stanniolschälchen (20 mm hoch, 6 mm Durchmesser) mit 3 cm³ 50%iger Schwefelsäure übergossen, mit einem ganz kurzen Glasstäbchen umgerührt

¹⁾ Vgl. auch *Vaubel*, Die quantitative Bestimmung organischer Verbindungen. Bd. 2. S. 20.

²⁾ l. c.

³⁾ *M. Jodlbauer*, Die Bestimmung des Stickstoffs in Nitraten nach der Kjeldahlmethode. Chem. Zentralbl. Bd. 17. S. 433 (1886). Zeitschr. f. analyt. Chemie. Bd. 26. S. 92 (1887) (vgl. hierzu auch Chem. Zentralbl. Bd. 19. S. 557 [1888]).

⁴⁾ *K. Ulsch*, Zeitschr. f. analyt. Chemie. Bd. 25. S. 579 (1886). Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen. S. 81 (1886).

⁵⁾ *A. Süllcald*, Zur Bestimmung des Stickstoffs in Nitraten und Nitratgemischen. Chem.-Ztg. Bd. 14. S. 1673 (1903).

⁶⁾ *O. Förster*, Über die Anwendung der Kjeldahlschen Methode für die Bestimmung des Nitratstickstoffs und des Gesamtstickstoffs. Landwirtsch. Versuchsstation. Bd. 38. S. 165 (1891); vgl. auch Zeitschr. f. analyt. Chemie. Zur Bestimmung des Salpetersäure-Stickstoffs nach der Kjeldahlschen Methode. Bd. 28. S. 422 (1889).

⁷⁾ *O. Reitmair*, Analyse salpetersäurehaltiger Düngemittel. Repert. d. analyt. Chemie. Bd. 5. S. 262 (1886).

und im Trockenschrank 3—4 Stunden bei 60—80° stehen gelassen; dann erhöht man die Temperatur 1 Stunde lang auf 120—130°. Man erhält so eine feuchte Masse, aus der die Salpetersäure völlig ausgetrieben ist. Das Schälchen mit Inhalt wird in den Aufschlußkolben gebracht. Für weitere Einzelheiten in der Anwendung der Kjeldahlmethode bei der Analyse anorganischer Körper, Düngemittel, Ackererde usw. sei auf die entsprechende Literatur verwiesen.¹⁾

ANHANG.

Bestimmung des Kohlenstoffes im Harn.

Von Peter Rona, Berlin.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs im Harn kann in der gleichen Weise, wie sie bei organischen Körpern überhaupt ausgeführt wird, geschehen. So verfuhr *A. Steyrer*²⁾, um ein Beispiel anzuführen, wie folgt: 5 cm³ Urin werden bei Zimmertemperatur in einem langen Porzellanschiffchen über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet; das Verdunsten des Harns

¹⁾ Vgl. hierzu u. a.: *A. Stutzer* und *O. Reitmair*, Die Bestimmung des Stickstoffs in salpeterhaltigen Düngemitteln. Zeitschr. f. analyt. Chemie. Bd. 26. S. 646 (1887). — *E. H. Farington*, Über die Bestimmung des Stickstoffs in Düngemitteln. Jahresber. f. Agrikulturchemie. Bd. 1887. S. 403. Die Vorschrift der Association of official agricultural chemists ist die folgende (Chem. New. Vol. 57. p. 64. Zeitschr. f. analyt. Chemie. 1888. S. 515): 0.7—1.4 g Substanz werden im Aufschlußkolben mit 36 cm³ konzentrierter Schwefelsäure, die 2 g Salizylsäure enthalten, übergossen. Nach tüchtigem Umschütteln fügt man nach und nach unter Umschütteln 3 g Zinkstaub und 2—3 Tropfen Platinchloridlösung hinzu. Man kocht vorsichtig so lange, bis keine weißen Dämpfe mehr entweichen. Dann fügt man etwa 0.7 g Quecksilberoxyd zu und erhitzt so lange weiter zum Sieden, bis die Flüssigkeit fast oder ganz farblos ist. Eventuell setzt man noch 10 cm³ Säure hinzu, wenn die Gefahr vorliegt, daß der Inhalt des Aufschlußkolbens vor dem Farbloswerden fest wird. Hierauf wird mit Permanganat oxydiert. — *Devarda*, Über die direkte Bestimmung des Stickstoffs im Salpeter. Chem.-Ztg. Bd. 16. S. 1952. — Über die Bestimmung des Stickstoffs in Düngemitteln. Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerindustrie. 1897. Chem. Zentralbl. 1897, S. 64. — Vgl. besonders die Arbeit von *E. A. Mitscherlich* und *P. Herz*, Eine quantitative Stickstoffanalyse für sehr geringe Mengen. Die Anordnung der Verfasser erlaubt Stickstoff bis auf Mengen von 0.00001 g genau zu bestimmen. — *B. Proskauer* und *M. Zuelzer*, Über die Anwendbarkeit der Kjeldahlschen Methode und ihrer Modifikationen bei hygienischen Untersuchungen. Zeitschr. f. Hygiene. Bd. 7. S. 186 (1889). — *A. Stutzer*, Die quantitative Bestimmung des Stickstoffs in vegetabilischen und animalischen Stoffen. Journ. f. Landwirtsch. Bd. 34. S. 146 (1886). — *J. A. Müller*, Bestimmung des Stickstoffgehaltes in Ackererden. Zeitschr. f. analyt. Chemie. Bd. 30. S. 623 (1890). — *O. Böttcher*, Zur Bestimmung des Stickstoffs nach der Kjeldahlschen Methode. Landwirtsch. Versuchsstation. Bd. 41. S. 171 (1892). — *Werhahn*, Neuerungen in der Schieß- und Sprengtechnik. Chem.-Ztg. Bd. 16. S. 1278. — *Sigismund Schmitz*, Zur Bestimmung des Stickstoffs in Steinkohle und Koks. Zeitschr. f. analyt. Chemie. Bd. 25. S. 314 (1886). — *E. B. Voorhees*, Report on determination of nitrogen. Chem. News. Bd. 65. S. 99 (1892). — *W. E. Garringues*, On the Gunning method for total nitrogen in fertilisers. Chem. News. Bd. 71. S. 41 (1895).

²⁾ *A. Steyrer*, Über osmotische Analyse des Harns. Hofmeisters Beitr. Bd. 2. S. 312 (1902).

obere Hälfte mit Natronkalk beschickt ist. 3. Fraktionierkölbchen, dessen Kugel etwa 70 cm³ faßt; in den Hals des Kölbchens ist mit Hilfe eines Gummistopfens ein Rohr von etwa 1 cm lichter Weite so eingesetzt, daß das untere Ende etwa 1 cm in die Kugel des Kölbchens hineinragt; das obere Ende ist umgebogen und durch Ausziehen mit einem Wulst versehen; es dient zum Durchleiten von Luft, und mit Hilfe des an das Rohr angesetzten Stutzens, an welchem ein Röhrchen von etwa 1 cm Weite und 10–12 cm Länge mittelst Gummischlauchs angefügt wird, zum Einschütten des Kaliumbichromats (Fig. 490). 4. U-Rohr mit Glaswolle, die mit einigen Tropfen konzentrierter H₂SO₄ getränkt ist. 5. Verbrennungsrohr, etwa 36 cm lang, zwischen zwei Rollen von Kupferdrahtnetz eine etwa 20 cm lange Schicht eines Gemisches von gekörntem Kupferoxyd und Bleichromat enthaltend; das Rohr ruht in der durchbrochenen Rinne eines gabelförmigen eisernen Trägers, der mittelst Muffe an ein Bunsenstativ angeschraubt ist; zum Schutze des Rohres wird die Rinne mit einem passend geschnittenen Stück Asbestpapier ausgefüttert, und damit das Rohr von den Flammgasen umspült



Fig. 490

Fig. 491.

werden kann, wird auf den gabelförmigen Träger ein innen mit Asbestpappe ausgefüttertes und oben mit schlitzförmigen Öffnungen versehenes Schutzdach aufgesetzt; mit Hilfe von zwei durchlochenden Ösen wird das Schutzdach auf dem Gabelstücke, das mit zwei Stiften versehen ist, befestigt. Zum Heizen dient ein mit Luftregulierung eingerichteter *Finkenscher* Brenner, der 5–6 etwa 1 cm lange, schlitzförmige Öffnungen enthält. 6. U-Rohr mit granuliertem Chlorcalcium gefüllt. 7. Kaliapparat oder besser zwei Natronkalkrohre. 8. Sicherheitsrohr. — Statt des oben beschriebenen

Fraktionierkölbchens kann man sehr gut einen von *Wagner* und *Munz* (München) aus Jenenser Glas gefertigten Kolben, in den eine bis auf die Flüssigkeit reichende Röhre, ein Tropftrichter und ein Abzugsrohr eingeschmolzen sind, verwenden (siehe Fig. 491). Oder man verfährt nach *Huppert*¹⁾ so, daß man in die Mündung eines 150 cm³ fassenden langhalsigen Fraktionierkölbchens, dessen seitliches Rohr etwas in die Höhe gebogen ist, mittelst Kautschukpfropfens einen langen, mit Glashahn versehenen, etwa 50 cm³ fassenden Scheidetrichter luftdicht einsetzt; sein Rohr soll in das Kölbchen bis zum unteren Drittel des Bauches reichen. Der Hahn darf nicht eingefettet, sondern nur mit Schwefelsäure benetzt sein. In die Mündung des Scheidetrichters fügt man mittelst Kautschukschlauches als Stopfen ein Knierohr ein, von welchem ein Schlauch zu einer mit konzentrierter Natronlauge gefüllten *Drechselschen* Waschflasche führt; diese Vorrichtung dient dazu, kohlensäurefreie Luft durch den Apparat zu leiten. Der Boden des Fraktionierkolbens ist 10 cm von der Mündung eines Bunsenbrenners entfernt. Damit die Flamme nicht zurückschlägt, stülpt man über die Mündung des Brenners ein feines Kupferdrahtnetz. *Küster* und *Stallberg*²⁾ empfehlen, an dem Fraktionierkolben eine lose mit Glaswolle gefüllte Röhre (10 cm³ lang, 12—15 mm weit) zum Auffangen der sich im Kölbchen bildenden Nebel anzubringen; das Glaswollrohr wird dann mittelst Kautschukschlauch mit dem CaCl₂-Rohr verbunden; es ist jedoch vorteilhaft, zum Zurückhalten des Wassers vor dem CaCl₂-Rohr noch ein leeres Rohr und eines, das mit Schwefelsäure getränkten Glasperlen beschickt ist (oder einen Kugelapparat mit Schwefelsäure, der auch die Geschwindigkeit des Gasstromes zu beobachten gestattet) anzubringen (*Spiro*).

Die Ausführung der Bestimmung erfolgt nach *Huppert*³⁾ in folgender Weise. Man schüttet in das Kölbchen ca. 5 g Kaliumbichromat, setzt das Trichterrohr luftdicht ein und verbindet das Kölbchen mit dem übrigen Apparat. Man stellt dann die Verbindung des Trichterrohres mit der die Natronlauge enthaltenden Waschflasche her, zündet kleine Flammen unter dem Verbrennungsrohr an und leitet einen ziemlich lebhaften Strom (kohlensäurefreier) Luft wenigstens eine halbe Stunde lang durch den Apparat. Nachdem das Verbrennungsrohr allmählich auf Rotglut gebracht worden ist, fügt man den gewogenen Kaliapparat bzw. die gewogenen Natronkalkrohre nebst Sicherheitsrohr an das Chlorecalciumrohr an. Man füllt dann in den Kolben 5 (bis 10) cm³ Harn, indem man die Spitze der Pipette bis auf den Boden des Trichterrohres einführt, spült mit wenig Wasser nach und läßt darauf durch das Trichterrohr 25 cm³ konzentrierte H₂SO₄⁴⁾ anfangs sehr langsam, später etwas schneller ein-

¹⁾ *Huppert*, Analyse des Harns. 10. Aufl. S. 794.

²⁾ *Küster* und *Stallberg*, Über einige Derivate des Mesitylens und die Verseifbarkeit aromatischer Säurenitrile. Ann. d. Chem. Bd. 278. S. 207 (1894).

³⁾ *Huppert*, Analyse. S. 795.

⁴⁾ Kohlenstofffreie! Vgl. *J. Thiele* und *J. T. Marais*, Ann. Bd. 273. S. 151 (1893). Entwickelt die Schwefelsäure beim Erhitzen mit frisch geschmolzenem Kaliumbichromat CO₂, so muß man sie durch Erhitzen mit Kaliumbichromat brauchbar machen.

fließen. Die Zahl der Blasen, die durch den Kaliapparat hindurchgehen, soll während der ganzen Verbrennung nicht mehr als 40 in der Minute betragen. Ist die ganze Schwefelsäure eingeflossen, so schließt man den Hahn und zündet unter dem Kolben eine kleine Flamme an; läßt die Gasentwicklung nach, so vergrößert man die Flamme ein wenig. Die Oxydation ist zu Ende, wenn die Flüssigkeit grün geworden ist und die Gasentwicklung ganz aufgehört hat. Man läßt nun wieder kohlensäurefreie Luft durch den Apparat mit einer geringen Geschwindigkeit streichen, bis er sauerstofffrei geworden ist. Während des Durchleitens von Luft wird das Verbrennungsrohr noch wie vorher geglüht, um in dem Luftstrom enthaltenes Kohlenoxyd vollends zu oxydieren. Mit der bei den Verbrennungen üblichen Vorsicht werden dann Kaliapparat oder die Natronkalkrohre gewogen.

Es sei zum Schlusse auch die von *P. Fritsch* gegebene Vorschrift zur Bestimmung des Kohlenstoffs auf nassem Wege angeführt: Ehe man die Wägungen vornimmt, wird das vorher im Sauerstoffstrom ausgeglühte Verbrennungsrohr angeheizt. Feste Stoffe werden in der Weise abgewogen, daß man die Substanz in ein etwa 20 cm langes und 1 cm weites, an einem Ende zugeschmolzenes Glasrohr einfüllt, wägt, dann das Rohr wagerecht in das Kölbchen bis etwa zur Mitte der Kugel einführt, das Kölbchen nunmehr senkrecht stellt, durch Klopfen an dem Rohre das Hinabgleiten der Substanz bewirkt und endlich das Rohr zurückwägt. Flüssige, nicht leichtflüchtige Stoffe werden wohl am besten in etwa 3 cm lange und 1 cm weite Glasröhrchen eingewogen, welche man vorsichtig in das Kölbchen hinabgleiten läßt.

Zu der im Kölbchen befindlichen Substanz gießt man durch einen Trichter mit genügend langem Ansatzrohre 20 cm³ konzentrierter reiner Schwefelsäure mit der Vorsicht, daß das Rohr ganz wenig in die Kugel hineinragt, daß Spritzen möglichst vermieden wird, und daß beim Herausnehmen des Trichters die Wandungen des Kölbchenhalses nicht mit Schwefelsäure benetzt werden. Nunmehr wird das für Zuleitung der Luft bestimmte Rohr eingesetzt und an den Stutzen desselben mit Hilfe eines glatten Gummischlauches das Rohr, welches das feingepulverte Kaliumbichromat enthält (für 0.2—0.3 g Substanz 5 g), angefügt. Das Kölbchen wird mittelst Klammer an einem Bunsenstativ befestigt und durch Gummischlauch mit dem U-Rohre verbunden; schließlich wird der Kaliapparat an das Chlorcalciumrohr angesetzt und gleichzeitig das Verbrennungsrohr stärker erhitzt. Es ist nicht nötig, vor dem Anbringen des Kaliapparates einen kohlensäurefreien Luftstrom durch den Apparat zu leiten.

Unter Durchleiten eines langsamen Luftstroms, dessen Stärke mit Hilfe eines Quetschhahnes reguliert wird, kann nun mit der Oxydation begonnen werden. Durch Klopfen an dem Lufteinleitungsrohre bewirkt man ein allmähliches Hinabgleiten des Kaliumbichromats in das Kölbchen. Man tut gut, das allmähliche Zufügen des Kaliumbichromats so zu regulieren, daß nach etwa 5 Minuten ein Drittel seiner Menge eingeschüttet ist,

ist, nach welchem Zeitraume dann unter Selbsterhitzung und Schäumen die Kohlendioxydentwicklung lebhaft zu werden beginnt; im Laufe der folgenden 10 Minuten wird der Rest des Bichromats mit der Maßnahme eingeschüttet, daß die Gasentwicklung im Kölbchen eine ziemlich lebhafte und gleichmäßige bleibt. Läßt dieselbe nunmehr nach, so wird ein Bunsenbrenner mit Schornstein und möglichst kleiner, etwa 1 *cm* hoher leuchtender Flamme unter das Kölbchen gestellt. Der Boden des Kölbchens ist etwa 10 *cm* von der Brenneröffnung entfernt. Die Flamme wird in dem Maße, als die Gasentwicklung nachläßt, allmählich vergrößert. Man erhitzt so lange, bis die Flüssigkeit im Kölbchen grün geworden ist, und ein hellgrüner schlammiger Niederschlag von Chromikaliumsulfat sich abzuscheiden beginnt. Die Flamme wird jetzt entfernt und noch etwa 10 Minuten lang ein lebhafter Luftstrom durch den Apparat geleitet; dann wird der Kaliapparat abgenommen.

Halogenbestimmung.

Von **Carl Brahm**, Berlin und **J. Wetzel**, Berlin.

Nur in seltenen Fällen lassen sich in organischen Verbindungen Chlor, Brom und Jod direkt durch Fällern mit Silbernitrat nachweisen. Meistens muß dem Halogenachweis eine Zerstörung der organischen Substanz vorangehen.

Die Kalkmethode nach *Liebig*.

Dieses zuerst von *Liebig* beschriebene Verfahren kann allgemein angewandt werden. Es beruht darauf, daß halogenhaltige organische Körper mit Ätzkalk verbrannt werden, wobei das Halogen sich mit dem Erdalkalimetall verbindet. Zur Ausführung der Analyse benötigt man halogenfreien, gebrannten Kalk. Sollte kein reiner Kalk zur Verfügung stehen, so bestimmt man in einer Probe desselben den Chlorgehalt und bringt bei der Analyse eine entsprechende Korrektur an oder man reinigt ihn in nachstehender Weise. Der Kalk wird gelöscht und das eventuell vorhandene Chlorcalcium durch Auswaschen mit heißem Wasser entfernt. Das zurückbleibende Kalkhydrat wird durch kräftiges Glühen in einer Platinschale wieder in Calciumoxyd (Ätzkalk) verwandelt.

Zur Ausführung der Analyse benutzt man ein an einem Ende zugeschmolzenes Jenenser Verbrennungsrohr von 30–40 *cm* Länge und 7–10 *mm* innerem Durchmesser. Das gereinigte und gut ausgetrocknete Rohr wird mittelst eines Trichters erst mit einer 4 *cm* hohen Schicht reinen Ätzkalkes beschickt, dann bringt man die in einem langen Wägeröhrchen abgewogene, feingepulverte Substanz vorsichtig in das Verbrennungsrohr. Das Röhrchen mit der noch anhaftenden Substanz wird zurückgewogen. Aus der Differenz der beiden Wägungen ergibt sich die Menge der zur Verbrennung kommenden Substanz.

Dann füllt man noch etwa 10 *cm* Ätzkalk auf die Substanz und verteilt sie mit einem kurzen Mischdraht gründlich mit diesem. Das Rohr wird nun schichtweise mit Calciumoxyd aufgefüllt, und der Mischdraht, um Verluste an anhaftenden Teilchen zu verhindern, durch ganz allmähliches Drehen aus der Röhre entfernt. Die Röhre verschließt man lose mit einem kleinen Glaswollepfropfen, der 1–2 *cm* vor den Kalk ge-

schoben wird. Das bisher aufrecht stehende Rohr wird nun auf einen Holztisch gebracht und durch vorsichtiges Klopfen ein nicht zu enger Kanal gebildet, der über der ganzen Kalkschicht etwa $\frac{1}{4}$ des Rohrdurchmessers betragen muß. Nun wird das Rohr in einen Verbrennungsofen gelegt (Kanal nach oben). Um keine Kalkverluste während der Verbrennung zu erleiden, kann man noch ein Reagenzglas über das Ende des Verbrennungsrohres stülpen.

Das so gefüllte Verbrennungsrohr wird nun wie bei der Kohlenstoffbestimmung erhitzt, zuerst der vordere Teil bis zur dunklen Rotglut, dann nach dem geschlossenen Ende der Röhre fortschreitend, bis sich nach $\frac{1}{2}$ Stunde das ganze Rohr in voller Rotglut befindet. Es empfiehlt sich, das Rohr bei etwas stärkerem Feuer noch 10—15 Minuten im Glühen zu erhalten und dann bei geschlossenen Kacheln völlig abkühlen zu lassen.

Nach dem Erkalten schüttet man den Rohrinhalt in einen $\frac{1}{2}$ l-Stehkolben, der etwa 200 cm³ Wasser enthält. klopft anhaftende Teile vorsichtig mit dem Holzgriff einer Feile ab und spült das Rohr zunächst mehrere Male mit destilliertem Wasser und dann mit chlorfreier verdünnter Salpetersäure aus. Durch Zusatz weiterer Mengen dieser Säure und gelindes Erwärmen bringt man den gesamten Kalk zur Lösung. Ihre Reaktion darf nur schwach sauer sein. Die ausgeschiedene Kohle wird quantitativ abfiltriert, das Filter mit heißem Wasser mehrmals ausgewaschen und in dem Filtrat das Halogen durch Silbernitrat gefällt. Das Becherglas wird auf dem Wasserbade oder einem Asbestdrahtnetz so lange erhitzt, bis das Halogensilber sich am Boden absetzt und die Lösung klar geworden ist.



Fig. 492.

Nach dem Erkalten wird das Halogensilber auf einem Gooch'schen Tiegel abgesaugt (Fig. 492), mit heißem Wasser, dem etwas verdünnte Salpetersäure zugesetzt ist, mehrmals ausgewaschen, dann absoluter Alkohol zugesetzt und im Luftbad bei 120 bis 130° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Der Goochtiegel ist vorher mit einer 3 mm hohen Lage kurzfasrigen Asbestes beschickt worden. Der Asbest wird zwecks Reinigung zunächst mit verdünnter Salpetersäure aufgeschlämmt, mit heißem Wasser und Alkohol ausgewaschen, bei 100—120° getrocknet und $\frac{1}{2}$ —1 Stunde im Exsikkator abkühlen gelassen.

Während bei chlor- bzw. bromhaltigen Verbindungen alles Halogen als CaCl₂ oder CaBr₂ gebunden wird, bildet sich bei jodhaltigen Körpern meist etwas jodsaurer Kalk. Zur Reduktion desselben und zur Bindung des durch die Salpetersäure frei werdenden Jodes fügt man bei der Lösung des Kalkes in der Salpetersäure vor der Filtration einige Tropfen schwefliger Säurelösung hinzu, bis Entfärbung eingetreten ist.

Es ist sehr zu empfehlen, bei jodhaltigen Körpern das Ansäuern unter Vermeidung jeder Erwärmung vorsichtig auszuführen, um Jodverluste zu vermeiden.

Flüssigkeiten werden in Glaskügelchen abgewogen und diese in die Röhre gebracht. Die Kapillare des Kügelchens führt man nach dem geschlossenen Ende zu ein, dann wird eine entsprechend lange Kalkschicht vorgelegt. Das Glühen der Röhre geschieht in der eben beschriebenen Weise.

Methode von *Carius*.

Diese wichtige Methode, welche neben der Kalkmethode hauptsächlich in Anwendung ist, eignet sich namentlich zur Analyse flüssiger und leicht flüchtiger Substanzen. Sie beruht auf der vollständigen Zerstörung der organischen Substanz durch rauchende Salpetersäure im Einschlußrohr. Durch gleichzeitig zugesetztes Silbernitrat entsteht das betreffende Halogensilber, welches als solches zur Wägung gebracht wird.

Zur Erhitzung der Substanz verwendet man schwer schmelzbare Ein-



Fig. 493.



Fig. 494.

Fig. 495.

schmelzröhren aus Jenaer Glas von 2 mm Wandstärke, 10 mm lichter Weite und 40—50 cm Länge. Die Röhre wird an einem Ende durch Erhitzen im Gebläse, am besten unter Zuhilfenahme von Sauerstoff abgeschmolzen und der Boden durch Einblasen abgerundet. Es ist darauf zu achten, daß die Stärke des Bodens genau der Wandstärke der Röhre entspricht. Die abgeschmolzene Röhre wird in der leuchtenden Flamme abgekühlt, bis der ganze Boden beruht ist und nach dem Abkühlen gereinigt und gut getrocknet. Dann bringt man etwa 0.5 g kristallisiertes Silbernitrat und 20—25 Tropfen reine rauchende Salpetersäure D. 1.52 in das Rohr und beseitigt etwa am oberen Ende anhaftendes Silbernitrat durch Auswischen mit einem Glasstab, da ein Einschmelzen eines Fremdkörpers in die Kapillare beim späteren Erhitzen häufig die Ursache des Springens der Röhre ist. Ein Entfernen der am oberen Rand eventuell vorhandenen Salpetersäure ist unnötig.

Die Substanz wird in einem 5—6 cm langen, 4—5 mm weiten Röhrchen (Fig. 493) aus Jenaer Glas, welches an einer Seite rund abgeschmolzen

Methode von H. Pringsheim.¹⁾

Das Verfahren besteht in der Anwendung von Natriumsuperoxyd zum Aufschließen halogenhaltiger organischer Verbindungen.

Zur Verbrennung werden 0.1–0.2 g Substanz mit Hilfe eines Eisennagels in einem speziell konstruierten Eisen- bzw. Nickeltiegel gut mit Natriumsuperoxyd gemengt (Fig. 496). Die Abmessung des Natriumsuperoxydes geschieht nach folgender Methode.

Substanzen mit 75% und mehr Prozente an Kohlenstoff + Wasserstoff + Schwefel bedürfen der 19fachen, solche mit 50–75% C + H + S der 17fachen Menge Natriumsuperoxyd. Substanzen mit 25–50% C + H + S mischt man mit dem halben, solche mit weniger C + H + S mit dem gleichen Gewicht einer Substanz, die viel Kohlenstoff und Wasserstoff enthält, z. B. mit

Zucker, und verwendet für die ersteren die 17fache, für die letzteren die 19fache Menge Natriumsuperoxyd. (Arsen- oder phosphorhaltige Körper erfordern zur glatten Verbrennung das 1 1/2fache der so berechneten Menge des Natriumsuperoxydes.) Nach der Mischung stellt man den Tiegel in eine Porzellan- oder Glasschale und gießt so viel Wasser hinein, daß der Tiegel bis zu 3/4 seiner Höhe von außen benetzt wird. Nachdem der Tiegeldeckel aufgelegt ist, wird der zur Mischung benutzte Nagel in einer Bunsenflamme zur Rotglut erhitzt. Dann läßt man den glühenden Nagel durch das in dem Deckel befindliche Loch gleiten, so daß er mit dem Substanzgemisch in Berührung kommt und es entzündet. Die völlige Verbrennung ohne Substanzverlust wird erzielt, wenn die Reaktionsmasse ganz geschmolzen ist, ohne daß durch zu starke Reaktion

Fig. 496.

Substanz aus dem Tiegel geschleudert wurde. War die Reaktion zu heftig, so wendet man mehr Natriumsuperoxyd an; verlief sie zu schwach, so daß die Reaktionsmasse nicht durchgeschmolzen war, so muß weniger Natriumsuperoxyd genommen werden. Eine kräftige Gasentwicklung wird immer beobachtet.

Nach wenigen Minuten der Abkühlung legt man dann den Tiegel in das Wasser und bedeckt die Schale schnell mit einem Uhrglase. Unter

¹⁾ H. Pringsheim, Über ein Schnellverfahren zur quantitativen Bestimmung von Chlor, Brom und Jod in organischen Verbindungen mit Natriumsuperoxyd. Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. Jg. 36, S. 4244 (1903). — Über den Gebrauch des Natriumsuperoxydes zur qualitativen Analyse organischer Substanzen. Ibid. Bd. 37 S. 2155 (1904). The analysis of organic substances with the help of sodiumperoxyd. American Chem. Journ. Vol. 31 p. 386 (1904). — H. Pringsheim und J. A. Gibson, Über den Gebrauch des Natriumsuperoxydes zur quantitativen Analyse organischer Verbindungen. Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. Jg. 38, S. 2459 (1905).

Entwicklung des überschüssigen Sauerstoffs geht die Reaktionsmasse im Wasser in Lösung. Man entfernt nun den Tiegel, Deckel und Nagel unter genügendem Nachwaschen und vereinigt Lösung und Waschwasser in einem Becherglase. Zu der alkalisch reagierenden Flüssigkeit fügt man 3 cm^3 einer gesättigten Natriumsulfit- oder Natriumbisulfitlösung¹⁾, bedeckt mit einem Uhrglase und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, wodurch ein etwa aus dem Tiegel stammender Niederschlag von Eisenoxyd in Lösung geht. Durch Erwärmen auf der freien Flamme oder dem Wasserbade wird die in Freiheit gesetzte schweflige Säure vertrieben, welche in saurer Lösung die bei der Oxydation gebildeten Halogensäuren zu Halogenwasserstoff reduziert, in welcher Form sie zur Fällung gebracht werden.

Die warme, saure Lösung wird zur Entfernung eventuell zurückgebliebener Kohleteilchen filtriert. Auch ohne vollständige Verbrennung der Kohle liefert das Natriumsuperoxydverfahren stimmende Analysenwerte. Nun fügt man 3 cm^3 reiner konzentrierter Salpetersäure hinzu, wodurch das Ausfallen von Silbersulfat verhindert wird, und läßt abkühlen. Dann gibt man zu der halogenhaltigen Lösung 5 cm^3 Äther und fällt in der Kälte durch tropfenweisen Zusatz von Silbernitrat. Sobald ein Überschuß zugesetzt ist, ballt sich der Niederschlag von Halogensilber zusammen. Trotzdem die überstehende Flüssigkeit noch etwas getrübt erscheint, kann sofort durch einen gewogenen Goochtiegel über Asbest, der mit etwas Äther befeuchtet ist, filtriert werden. Auf diese Weise wird die zur Fertigstellung einer Analyse nötige Zeit noch wesentlich abgekürzt.²⁾ Es empfiehlt sich, zur Vermeidung einer Jodausscheidung bei jodhaltigen Substanzen die Salpetersäure mit dem Silbernitrat zu vereinigen und das Gemisch zur Fällung zu verwenden.

Die Methode hat sich in zahlreichen Fällen gut bewährt³⁾ und eignet sich besonders zur Analyse solcher Substanzen, die sich nach *Carius* im Bombenrohr nur schwer oder gar nicht oxydieren lassen.⁴⁾

Zur Arsen- und Phosphorbestimmung ist es vorteilhaft, die Entzündung in einem Silbertiegel vorzunehmen, da das sonst in Lösung gehende Eisen die Fällung der Ammoniummagnesiumphosphate oder Arsenate erschweren würde. Man kann hier aber ohne Schaden auch einen gewöhnlichen Silbertiegel verwenden, den man schräg aufstellt. Die Reaktionsmasse wird dann mit Salzsäure angesäuert und die Fällung in der gewohnten Weise mit Magnesiamischung vorgenommen.

¹⁾ Die von *Kahlbaum* bezogenen Chemikalien, das Natriumsuperoxyd sowohl, wie die Sulfite, sind frei von Halogen, Schwefel, Arsen und Phosphor.

²⁾ Vgl. *E. Alefeld*, Eine Vereinfachung der gravimetrischen Halogensilberbestimmung. *Zeitschr. f. analyt. Chemie*, Jg. 48, S. 70 (1909).

³⁾ *Lassar-Cohn* und *Schultze*, Einwirkung der Kaliumhypohalogenite auf Dikaliumsalizylatlösung. *Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch.* Jg. 38, S. 3294 (1905). — *H. Pringsheim*, *Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch.* Jg. 31, S. 4267 (1908).

⁴⁾ *F. Kaufler* und *W. Suchanck*, Über Mesoderivate des Anthracens. *Ber. der Deutsch. chem. Gesellsch.* Jg. 40, S. 531 (1907).

Berechnung der Analysen.
Faktorentabelle für Chlor.

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4
Ag Cl = 143·4	Cl = 35·5	0·24725	0·49449	0·74174	0·98898
5	6	7	8	9	log.
1·23623	1·48347	1·73072	1·97796	2·22521	0·39318—1

Faktorentabelle für Brom.

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4
Ag Br = 187·9	Br = 80	0·42557	0·85114	1·27670	1·70247
5	6	7	8	9	log.
2·12784	2·55341	2·97898	3·40454	3·83011	0·62897—1

Faktorentabelle für Jod.

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4
Ag J = 234·8	J = 126·9	0·54029	1·08059	1·62088	2·16117
5	6	7	8	9	log.
2·70147	3·23176	3·78205	4·32234	4·86264	0·73263—1

Quantitative Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen.

Alle Methoden der Schwefelbestimmung in organischen Verbindungen basieren auf der Oxydation des Schwefels zu Schwefelsäure und der gewichtsanalytischen Bestimmung der letzteren.

Methode von Carius.

Das Verfahren beruht auf der Oxydation der organischen Substanz mit rauchender Salpetersäure ($D = 1·52$) im Einschlußrohr. Das Einfüllen der Substanz, Zuschmelzen, Öffnen und Entleeren der Röhre geschieht in genau der gleichen Weise, wie dies bei der Halogenbestimmung nach *Carius* beschrieben ist. Es ist bei dieser Methode auf eine besonders feine und lang ausgezogene Kapillare Wert zu legen, damit keine Salpetersäureverluste beim Öffnen entstehen. Beim Ausspülen des Rohrinhaltes mit destilliertem Wasser sind eventuell vorhandene Glassplitterchen durch Filtration zu entfernen. Die wässrige Lösung wird auf einem Asbestdrahtnetze zum Sieden erhitzt und mit 5 cm^3 reiner Salzsäure versetzt. Zu der

siedenden Flüssigkeit fügt man Chlorbaryumlösung in mäßigem Überschuß hinzu und läßt längere Zeit (10 Stunden) unter mäßigem Erwärmen absetzen.

Man gießt alsdann die Flüssigkeit durch ein Filter ab, wäscht den Niederschlag mit siedendem Wasser aus, filtriert nach dem Absetzen wieder und wiederholt den ganzen Prozeß, bis im Waschwasser kein Chlor mehr nachweisbar ist. Der Niederschlag wird dann vorsichtig auf das Filter gebracht und getrocknet. Es ist sehr empfehlenswert, die salpetersäurehaltige Lösung vor dem Fällen mit Chlorbaryum in einer Porzellanschale mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne zu verdampfen, den Rückstand mit Wasser aufzunehmen und dann erst die Fällung vorzunehmen. Das Filter mit dem Baryumsulfatniederschlag wird in einem Platintiegel vorsichtig verascht, eventuell unter Anwendung der Gebläseflamme.

Es ist auch unbedenklich, das noch feuchte Filter mit Niederschlag ohne vorheriges Trocknen zu glühen, da eine Reduktion des Baryumsulfates nicht zu befürchten ist.

Die Methode von *Pringsheim* läßt sich auch sehr gut zur Bestimmung von Schwefel in organischen Substanzen benutzen. Der in Wasser gelöste Tiegelinhalt wird mit Salzsäure angesäuert und dann in der bekannten Weise mit Chlorbaryum gefällt.¹⁾

Faktorentabelle für Schwefel.

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4
BaSO ₄ =233.5	S=32.1	0.13733	0.27465	0.41198	0.54930
5	6	7	8	9	log.
0.68663	0.83395	0.96128	1.09860	1.23593	0.13775—1

Sehr geeignet zur Berechnung der Analysen sind die logarithmischen Rechentafeln von *F. W. Küster*.

¹⁾ *F. v. Konek*, Schwefelbestimmungsverfahren: Rapid. Zeitschr. f. angewandte Chemie. Bd. 16. S. 516 (1903). — Vgl. auch *E. Abderhalden* und *C. Funk*, Die Schwefelbestimmung im Urin. Zeitschr. f. physiol. Chemie. Bd. 58. S. 331 (1909).

Aschenanalyse.

Von **Hans Aron**, Manila.

Diejenigen Stoffe, welche gewöhnlich bei biochemischen Versuchen auf ihren Gehalt an Aschebestandteilen zu untersuchen sind, wie ganze Tierkörper oder einzelne Organe, animalische und vegetabilische Nahrungsstoffe, Sekrete und Exkrete, bestehen fast ausnahmslos zum größeren Teile aus organischem Material, während die anorganischen Bestandteile nur einen geringen Bruchteil ausmachen.

Nun ist es nur in wenigen Fällen möglich, gewisse Bestimmungen anorganischer Elemente auch in Gegenwart der organischen Bestandteile vorzunehmen. In der weitaus größten Mehrzahl aller Analysen ist es erforderlich, den organischen Anteil zu entfernen. Da sich diese Manipulation nur selten umgehen läßt, kann man es sich eigentlich zur Regel machen, die Bestimmungen anorganischer Bestandteile stets erst nach Zerstörung der organischen Substanzen vorzunehmen. Man vermeidet dann mit Sicherheit, daß die organischen Substanzen hindernd auf irgend eine Phase der zur Analyse erforderlichen Reaktionsprozesse einwirken.

Zur Zerstörung der organischen Substanzen stehen uns prinzipiell zwei Wege zur Verfügung:

I. Die Verbrennung der organischen Substanzen durch Feuer (Glühen); Veraschung auf trockenem Wege oder kurz „Veraschung“.

II. Die Oxydation der organischen Substanzen durch chemische Agentien (Salpetersäure, Schwefelsäure, Kaliumchlorat u. a.) Veraschung auf feuchtem Wege.

Die Vorzüge und Nachteile beider Methoden werden nachher mit Rücksicht auf die Art des Analysenmaterials und der zu bestimmenden Mineralstoffe eingehender diskutiert werden. Wenn auch die Entscheidung, welche Methode man wählen soll, sich nach den im einzelnen Fall vorliegenden Bedingungen und Anforderungen richten muß, so sollte man doch stets überall dort, wo dies ohne Mühe und Nachteile möglich ist, der Veraschung auf feuchtem Wege den Vorzug geben. Die Gründe dafür werden sich aus den folgenden Darlegungen leicht erschen lassen.

Bevor die eigentliche Analyse begonnen wird, erfolgt die Auswahl der Analysenprobe und ihre Vorbereitung zur Aschenanalyse, da ja

sprechen. Weiterhin ist auch darauf zu achten, daß die meisten Substanzen zerkleinert oder gar fein gemahlen einen anderen Feuchtigkeitsgehalt haben, als vor der Vornahme dieser Operationen. Bei einer Änderung des Wassergehaltes um 2—3% ist dann das ganze Resultat mit dem gleichen Fehler behaftet. Die Größe dieser Fehlerquelle wird meistens unterschätzt, weil sie auch nicht leicht zu entdecken ist. Die Analysen „stimmen“ natürlich, nur multipliziert man sie nachher alle mit einem Faktor, der mit einem unbekannten Fehler behaftet ist. Gerade gegen diese Fehler, die sich später gar nicht mehr kontrollieren respektive eruieren lassen, muß man sich besonders zu schützen suchen. Es muß auch davor gewarnt werden, etwa zu glauben, daß getrocknete Substanzen stets einen gleichen Wassergehalt haben, wenn sie nicht in fest verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden, was bei größeren Mengen meist unmöglich ist. So wurden z. B. Säckchen mit „trockenem“ Heu täglich gewogen und ihre Gewichtsschwankungen festgestellt, ab und zu auch in einer Probe der Wassergehalt ermittelt. Da zeigte es sich, daß Änderungen im Wassergehalt von zirka 5% in wenigen Tagen besonders bei Witterungswechsel keine Seltenheit waren. Hätte man diese Kontrolle nicht gehabt, so wäre leicht der Fehlschluß entstanden, daß stets in 1 kg Heu eine gleiche Menge Nährstoffe oder Mineralstoffe enthalten sei, tatsächlich aber ändert diese sich doch mit dem Wassergehalt. War dieser höher, so entsprach 1 kg Heu einer entsprechend geringeren Menge an Nährstoffen und umgekehrt. Ich möchte übrigens hinzufügen, daß diese Methode der Wassergehaltskontrolle als unpraktisch und doch nicht absolut zuverlässig verlassen worden ist.

Man soll sich aus den angeführten Gründen zum Prinzip machen, zugleich mit der Probenahme alle diejenigen Bestimmungen vorzunehmen, welche jederzeit eine absolut fehlerfreie Umrechnung der in der Analysenprobe gefundenen Werte auf die Hauptmenge gestatten. Meist wird es genügen, folgende zwei Bestimmungen auszuführen:

I. „Trockensubstanz“-Gehalt der Hauptmenge respektive der Analysenprobe zur Zeit der Entnahme der Analysenprobe.

II. „Trockensubstanz“-Gehalt der Analysenprobe zur Zeit der Analyse.

Bei Flüssigkeiten ist die Probenahme einfacher, da es hier in den allermeisten Fällen genügen wird, einen aliquoten Teil zurückzustellen.

Da man in neuerer Zeit dem Mineralstoffwechsel unter normalen und pathologischen Bedingungen wieder mehr Beachtung zuwendet, und in Laboratorien und Kliniken zahlreiche Untersuchungen über den Umsatz der Mineralstoffe angestellt werden, verlohnt es sich wohl, noch für die Vorbereitung des Analysenmaterials in solchen Versuchen einige spezielle Winke zu geben, wenn auch das Wichtigste hierüber an anderer Stelle beschrieben wird. Da die Aschenanalysen eine ziemlich große Materialmenge erfordern, aber auch aus Gründen, die in der Natur des Mineralstoffum- und -ansatzes liegen, empfiehlt es sich, den Mineralstoffwechsel nicht während der Dauer eines Tages, sondern einer größeren Zahl von Tagen zu verfolgen und in den meisten Fällen kann man sagen, daß die Genauigkeit der Versuche um

so größer wird, je länger man die Perioden ausdehnt. Man hat also in der in 4 oder 6 oder 10 Tagen hintereinander verabreichten Nahrung und in den entsprechenden Kot- und Harn- usw. -mengen die Mineralstoffe zu bestimmen.

Kann man die Nahrung vor Beginn des Versuches für die ganze Versuchsreihe vorbereiten, so nimmt man einfach eine Durchschnittsprobe unter den vorher angegebenen Kautelen. Bei Untersuchungen des Mineralstoffgehaltes der „Nahrung“ soll man den Mineralstoffgehalt des Wassers nicht vergessen, weder des Trinkwassers noch des oft literweise zum Kochen benutzten Wassers. Daß ein zur Nahrung zugesetztes Salz sehr gründlich vermischt werden muß, braucht wohl nicht erst erwähnt zu werden. Wenn sich das Salz auflösen läßt, so setzt man es am besten in Lösung zu. Will man gerade die Ausnutzung einer solchen Salzbeigabe etc. untersuchen, so ist es am besten, dieses Salz für sich zu analysieren und die zugelegte Menge genau abzuwägen. Im übrigen genügt es, eine Durchschnittsprobe eines Nahrungsgemisches, die natürlich sorgsam hergestellt sein muß, auf ihren Gehalt an Mineralstoffen zu untersuchen.

Schwieriger ist die Probenahme einer täglich frisch bereiteten Nahrung und am schwierigsten, wenn die täglich zu verzehrende Menge der Nahrung oder gar der einzelnen Speisen in das Belieben des Versuchsobjektes gestellt wird. Die organischen Bestandteile pflegt man dann meist in jedem einzelnen Nahrungsmittel (Brot, Fleisch, Butter, Kartoffeln usw.) zu bestimmen, für die anorganischen wird das meist zu mühselig, bei manchen Nahrungsstoffen wegen geringen Aschegehaltes oder nicht ausreichender Materialmengen oft gar nicht möglich sein. Einfacher und auch genauer dürfte es sein, aus den aufbewahrten Proben der einzelnen Nahrungsmittel eine „Mischnahrung“ herzustellen, die in ihrer Zusammensetzung der Nahrung der ganzen Periode entspricht und dann hierin die Aschenanalyse vorzunehmen. Ein fingiertes Beispiel, das unten folgt, möge zeigen, wie man eine solche „Mischnahrung“ herstellt.

Hat man nur zwei oder drei Nahrungsmittel zu verabreichen, so ist es oft einfacher, jedes für sich zu analysieren. Werden diese Nahrungsmittel täglich frisch erhalten (z. B. Fleisch, Milch), dann muß eine Mischung jeden Nahrungsmittels hergestellt werden, die von jeder Probe des Nahrungsmittels einen der davon verzehrten Menge entsprechenden Teil enthält. Das erkläre folgendes Beispiel:

Täglich frische Milch, alle 2 Tage frisches Fleisch, 2 Proben Mehl (A u. B).

1. Tag verzehrt	500 <i>cm</i> ³ Milch	I.	240 <i>g</i> Fleisch	I.	300 <i>g</i> Mehl	I.
2. „ „	450 „ „	II.	220 „ „	I.	275 „ „	I.
3. „ „	480 „ „	III.	270 „ „	II.	280 „ „	I.
4. „ „	525 „ „	IV.	200 „ „	II.	305 „ „	I.
5. „ „	430 „ „	V.	250 „ „	III.	310 „ „	I.
6. „ „	500 „ „	VI.	230 „ „	III.	260 „ „	I.
7. „ „	520 „ „	VII.	240 „ „	IV.	280 „ „	II.
8. „ „	460 „ „	VIII.	220 „ „	IV.	300 „ „	II.
9. „ „	390 „ „	IX.	260 „ „	V.	275 „ „	II.
10. „ „	530 „ „	X.	220 „ „	V.	270 „ „	II.

Von der Milch wurden täglich 100 cm^3 aufgehoben; dann kann jedesmal z. B. der 20. Teil der täglich verzehrten Menge gemischt werden, also:

$500/20 = 25$	cm^3	I.
$460/20 = 22.5$	„	II.
$480/20 = 24$	„	III.
$525/20 = 26.3$	„	IV.
$430/20 = 21.5$	„	V.
$500/20 = 25$	„	VI.
$520/20 = 26$	„	VII.
$460/20 = 23$	„	VIII.
$390/20 = 19.5$	„	IX.
$580/20 = 26.5$	„	X.

Vom Fleisch und von dem Mehl würde unter Berücksichtigung der Änderung des Wassergehaltes eine analoge Mischung gemacht werden müssen. Ich würde in solchen Fällen so verfahren, daß ich in einer gewogenen Schale täglich 100 g oder 200 g Fleisch aufbewahre und trockne oder irgendwie konserviere, und wenn ich nach Schluß des Versuches die Mischung machen will, Schale + Fleisch wieder wiege; dann weiß ich, die jetzige Gewichtsmenge Fleisch (a) entspricht der aufgehobenen, sagen wir 100 g frischen Fleisches; $b\text{ g}$ desselben frischen Fleisches seien verzehrt; angenommen, ich will den 5. Teil der verzehrten Menge zur Analyse herrichten, so weiß ich, daß diese $\frac{b}{5}\text{ g}$ frischen Fleisches entsprechen $\frac{b}{5} \cdot \frac{a}{100}\text{ g}$ des aufgehobenen Fleisches mit seinem jetzigen Wassergehalt.

Es ist wohl überflüssig, an einem Beispiel auszuführen, wie man nun nach demselben Prinzip auch die einzelnen Nahrungskomponenten noch mischen kann, was, wie gesagt, besonders dann zu empfehlen ist, wenn eines der Nahrungsmittel nur in geringer Menge oder nur einige Male verwandt worden ist. Wir werden durch dieses Verfahren auch oft der Verlegenheit überhoben werden, nicht genügend Analysenmaterial zur Verfügung zu haben (siehe später).

An dieser Stelle möchte ich noch davor warnen, den Mineralstoffgehalt eines oder des anderen oder gar der ganzen Nahrung nach den üblichen Tabellen zu „berechnen“. Diese sind zwar für eine Information ganz gut, geben auch den wahrscheinlichen Gehalt an den einzelnen Mineralstoffen wieder; wenn man sich aber schon die Mühe macht, Harn und Kot und vielleicht den Mineralstoffgehalt eines oder des anderen Nahrungsmittels zu analysieren, dann sollte man das auch für alle durchführen, um so mehr, da ja bei Anwendung des vorgeschlagenen Verfahrens nur das Herstellen der Mischung erforderlich ist, aber keine größere analytische Arbeit.

Die Harnprobe zur Aschenanalyse wird am besten als aliquoter Teil nach Entleerung des Harns, vielleicht nach Auffüllen des Harns auf

Porzellantiegel zu erhitzen, bis sie verbrennt, doch empfiehlt es sich, auch hier im großen und ganzen dieselben Regeln anzuwenden, wie bei der quantitativen Analyse, wenn man sich auch vieles einfacher und leichter machen darf. Bleibt bei dem Erhitzen einer Substanz auf dem Platinblech kein Rückstand, so schließt das nicht aus, daß in der Substanz mineralische Elemente in sogenannter organischer Bindung vorhanden waren, z. B. Cl, P, S, aber von einem „Aschegehalt“ sprechen wir in diesem Falle nicht.

Die Veraschung zum Zwecke der quantitativen Analyse wird am besten in einer Schale oder einem Tiegel aus Platin vorgenommen. Jedoch muß man beachten, daß auch dieses Metall keineswegs so unangreifbar ist, als gemeinhin geglaubt wird. Daß Salpetersäure (Königswasser) Platin löst, ist ja wohl bekannt (man hat sich deshalb auch davor zu hüten, z. B. ein Nitrat mit Hilfe von Salzsäure in einer Platinschale zu lösen). Man muß es ferner sorgsam vermeiden, Kohlenstoff und Platin zusammen zu erhitzen, da beide sich verbinden; daher darf die zum Erhitzen dienende Flamme niemals russen und die Bildung von unverbrannter Kohle in der Veraschungsprobe muß möglichst vermieden werden (vgl. hierzu S. 7 ff.).

Auch nach häufigerem Gebrauch von Platinschalen zur Veraschung größerer Mengen phosphor- und schwefelreicher organischer Substanzen (Harn, Fleisch etc.) findet man das Metall an verschiedenen Stellen eigentümlich verändert, ja oft entstehen ganz feine, kaum sichtbare Defekte, die ein langsames Durchsickern von eingedampfter Flüssigkeit zur Folge haben können. Daher dürfte es sich wohl im Interesse der Platingeräte empfehlen, diese nicht zur Veraschung S- und P-reicher Stoffe zu verwenden.

Am angenehmsten sind möglichst flache Schalen, da diese der Luft bei der Verbrennung reichlich Zutritt gewähren. Tiegel sind zur Ver-

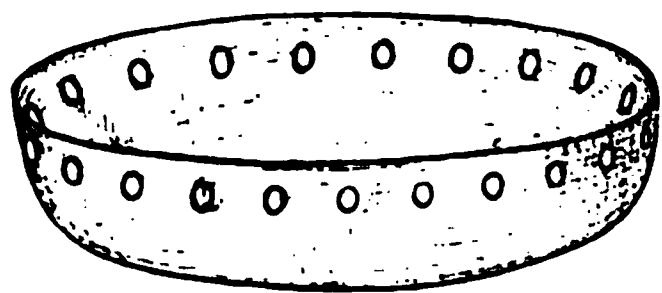


Fig. 497.

aschung größerer Mengen recht unpraktisch. Man hat, meist nur zur Bestimmung der Gesamtmenge der anorganischen Substanzen, flache Schalen mit einer Reihe von Löchern am oberen Rande benutzt, welche für eine reichliche Luftzirkulation sorgen (vgl. Fig. 497). Will man nicht zu feine, leicht verstäubbare Substanzen veraschen, so sind sie recht brauchbar. Angenehm ist ferner eine Art

Schornstein zum Aufsetzen auf die Schalen. Dieser schützt gegen das Hereinfallen von Staub, Verspritzen oder Verstäuben der Asche und gestattet doch eine genügende Luftventilation und Abfuhr der Verbrennungsgase. Aus Aluminium gefertigt sind diese Schornsteine sehr billig zu haben.

Außer den Platingeräten kann man für sehr viele Zwecke solche aus Silber oder Nickel verwenden, die ja viel billiger sind und daher auch in größerem Formate beschafft werden können. Porzellantiegel und -schalen finden auch Verwendung und sind fraglos besonders für kleine Mengen

ganz praktisch. Bei „königl. preußischem“ oder „Meißener“ Porzellan, das man ein- oder zweimal erprobt hat, ist die Gefahr des Zerspringens nicht sehr groß. Neuerdings werden auch für Veraschungszwecke Schalen aus Quarz in den Handel gebracht; die aus sogenanntem Milchquarz gefertigten sind sehr billig und — wie alle Quarzgeräte — noch weniger durch Reagenzien angreifbar als Platin. (Vgl. hierzu auch S. 5 und ferner noch S. 71, Fig. 146.)

Die Vornahme der eigentlichen Veraschung gestaltet sich folgendermaßen: In die durch Glühen gereinigte und gewogene Schale wird eine bekannte Menge der zu veraschenden Substanz (von bekanntem Trockensubstanzgehalt) gefüllt.

Man nehme nur wenig Substanz auf einmal. Es ist ganz falsch, wenn man so viel als möglich in einer Portion veraschen will. Das nimmt mehr Zeit in Anspruch, als wenn man die Operation in derselben Schale mehrmals wiederholt. Denn wenn man die Schale zur Hälfte oder gar zu Zweidrittel ihres Volumens füllt, befinden sich, von den sinternden Massen und Schlacken eingeschlossen, in der Mitte noch unverbrannte oder nur angekohlte organische Substanzen, zu denen weder die Hitze noch der Luftsauerstoff Zutritt findet. Die Folge ist, daß man lange und intensiv erhitzen muß. Man gebe deshalb in jede Schale nur soviel Substanz, daß eine dünne Schicht davon den Boden bedeckt.

Hat man nur eine geringe Menge Substanz zu veraschen, oder verfügt man über eine genügend große Schale, so wägt man erst die Schale leer, füllt dann die Substanz ein und wägt wieder. Andernfalls muß man entweder aus einem Wägegglas, das man zu Beginn und zum Schlusse wägt, mehrmals die Schale füllen oder die abgewogene zu veraschende Menge in ein besonderes Gefäß füllen, aus diesem zuerst so viel, als sich gut veraschen läßt, in die Schale bringen, diese Menge veraschen, dann eine neue Menge einfüllen, veraschen und diese Operation so lange wiederholen, bis die ganze abgewogene Menge verascht ist. Handelt es sich nur um die Herstellung einer Aschenprobe, deren Zusammensetzung qualitativ oder quantitativ untersucht werden soll, und wird die Bestimmung der Menge der Aschenbestandteile in einer anderen Probe vorgenommen (s. später), so kann man sich das Wägen natürlich sparen und kann auch die Hauptmenge der erhaltenen Asche nach jedesmaligem Glühen etc. aus der Schale entfernen.

Die Substanzen müssen entweder schon vorher getrocknet sein oder werden jetzt in der Schale in einem Trockenschranke oder mit fächernder Flamme vorsichtig getrocknet. Flüssigkeiten werden erst eingedampft und der Rückstand getrocknet. Jetzt wird die Schale langsam erhitzt, wenn man sehr vorsichtig sein will, erst auf einem Asbestdrahtnetz oder einem sogenannten Finkener Turm, einem hohen eisernen Gestell, das 3—4 Drahtnetze in verschiedenen Höhen über dem Bunsenbrenner anzu-bringen gestattet, welche die direkte Wirkung der Flamme mildern. Durch Fortnehmen der Drahtnetze wird die Hitze allmählich verstärkt, bis man

schließlich die Schale direkt erhitzen kann. Beim Erhitzen der organischen Substanzen entstehen sehr übelriechende, brennbare Gase, die oft mit großer Gewalt aus der aufschäumenden und blasenwerfenden Masse aufsteigen und dabei leichte, unverbrannte Partikelchen mit fortreißen können, die dann als „Rauch“ verloren gehen. Ferner können bei dieser unvollkommenen Verbrennung durch Reduktion Verluste an P, S usf. eintreten. Diese „trockene Destillation“ muß man deshalb peinlich vermeiden, am besten dadurch, daß man für gute Luftzufuhr und damit auch vollständige Oxydation an der erhitzten Stelle sorgt. Man erhitzt, sobald diese stinkenden Gase anfangen aufzusteigen, zuerst an einer Stelle den freien Rand der Schale, bei Platin, bis er dunkel-rotglühend ist, dann eine Randpartie der Substanz (diese kann genügend Sauerstoff bekommen) und versucht so bald als irgend möglich die aufsteigenden Gase in Brand zu setzen. Wenn man dann mit der Flamme am Rande langsam herumgeht, kann man oft die ganze Randpartie in Brand setzen, und sobald man soweit ist, dient die Flamme nur noch dazu, um die Produktion der gasförmigen, brennbaren Bestandteile in Gang zu halten respektive zu regulieren. Man läßt also ruhig, nach Bedarf, durch das Erhitzen unterstützt, die Substanz sich selbst verbrennen. Es ist auch empfohlen worden, bei sehr schwer brennbaren Substanzen dieses „In-Brand-setzen“ durch etwas Alkohol zu erleichtern: Man durchfeuchtet die Substanz vorher mit wenig Alkohol, brennt diesen ab, wartet, bis die Schale wieder ziemlich erkaltet ist, gießt neuen Alkohol auf, usf. Bei hartnäckig Wasser einschließendem Analysenmaterial ist dies Verfahren nicht ohne Vorteil, weil es das häufiger vorkommende Verspritzen meist gänzlich verhütet.

Allmählich hört auch bei stärkerem Erhitzen die Entwicklung brennbarer Gase auf, und nun ist nur noch notwendig, durch direktes Glühen den Rest der organischen Substanzen und die meist reichlich abgeschiedene Kohle etc. zu verbrennen. Wenn man will, kann man die oft zu Klumpen zusammengesinterten Massen mit einem Platin- oder Porzellanspatel oder einem Pistill zerdrücken und umrühren. Die Instrumente müssen, um Verluste zu vermeiden, selbstverständlich sorgfältig mit einer Gummifahne gereinigt werden.

Beim Glühen selbst ist das Wichtigste, die Hitze nicht höher steigen zu lassen, als unbedingt erforderlich; d. h. bei Platintiegeln nur bis zur schwachen Rotglut zu erhitzen, da ja bei stärkerem Glühen immer die Gefahr besteht, daß ein Verlust an den etwa vorhandenen flüchtigen anorganischen Salzen verursacht wird.

Hat man geringere Mengen und leicht verbrennliche Substanzen, so gelingt es meist ohne große Mühe, diese „weiß zu brennen“, d. h. durch einfaches Glühen den Hauptteil der Kohle direkt zu verbrennen. Meist aber, besonders bei der Herstellung größerer Aschenmengen, wird es angebracht sein, wenn die Substanz vollkommen verkohlt ist, also ehe man zum stärkeren Glühen übergeht, die löslichen Salze etc. zu entfernen. Auf diesem Wege kommt man schneller zum Ziele und läuft viel weniger

gesamte Kohlensäure, in der Regel hat sich aber beim Veraschen durch Verbrennen organischer Substanzen reichlich Kohlensäure gebildet, die von vorhandenen überschüssigen Alkalien gebunden wird; auch die Salze der organischen Säuren finden wir als Karbonate wieder. Außerdem wird aber die Menge der Karbonate (oder Bikarbonate?), die wir in der Asche finden, auch noch von den beim Glühen angewandten Temperaturen abhängig sein, da wir ja durch intensives Glühen viele Karbonate (z. B. CaCO_3) in die entsprechenden Oxyde überführen können. Man wird oft finden, daß man bei manchen Aschen durch intensives Glühen noch eine Gewichtsabnahme durch Kohlensäureverlust bewirken kann. Man muß sich in jedem Falle vergegenwärtigen, daß der Kohlensäuregehalt der Asche keinen Rückschluß auf den Kohlensäuregehalt der ursprünglichen Substanz erlaubt.¹⁾ Ob man nun die Kohlensäure mit als Mineralbestandteil rechnen will oder nicht, ist Ansichtssache. Handelt es sich nur darum, den Gesamtmineralstoffgehalt („Asche“) einer organischen Substanz zu bestimmen, so macht das wenig aus, und es ist üblich, die durch Glühen erhaltene — wenn man so sagen will noch durch etwas Kohlenstoff und Kohlensäure verunreinigte — Asche direkt als solche in Rechnung zu setzen.

Dagegen haben wir dem Kohlenstoff- und Kohlensäuregehalt der Asche bei der Weiterverarbeitung der Asche unter Umständen Beachtung zu schenken. Es gibt zwei Möglichkeiten, um durch Analyse der Asche den Gehalt der Analysesubstanz an den einzelnen Mineralstoffen zu ermitteln:

a) Wir äschern für die Bestimmung jedes Elementes oder einer Gruppe solcher (siehe später) je zwei Proben (Doppelanalyse) unserer Substanz ein und verarbeiten jedesmal die gesamte so erhaltene Asche weiter.

b) Wir bestimmen durch Doppelanalyse den Gesamtaschengehalt unserer Substanz und stellen uns außerdem durch Einäschern einer größeren Menge unserer Substanz einen Vorrat der Asche dar, in welchem wir nun die Zusammensetzung der Asche an ihren einzelnen Bestandteilen durch Doppelanalysen ermitteln.

Während wir also im ersten Falle a) den Gehalt der ursprünglichen Substanz an einem jeden Elemente einzeln ermitteln, ohne die Gesamtmenge der anorganischen Substanzen in Betracht zu ziehen, bestimmen wir im Falle b) zuerst, wieviel Aschenbestandteile sind im ganzen in der Substanz, und dann, wieviel von den einzelnen Elementen findet sich in dieser Aschenmenge. Der Gehalt der ursprünglichen Substanz an den einzelnen Elementen berechnet sich hieraus sehr einfach.

Wenn man direkt die aus einer abgewogenen Substanzmenge erhaltene gesamte Asche zur weiteren Analyse verwendet a), ist, wie erklärlich, der Kohlenstoff- und Kohlensäuregehalt dieser Asche ohne Bedeutung. Anders aber im zweiten Falle b).

¹⁾ Wie man diesen direkt bestimmen kann, hat z. B. *Pflüger* für Knochen beschrieben. — *E. Pflüger*, Bestimmung der CO_2 der lebendigen Knochen. *Pflügers Archiv*. Bd. 15. S. 366. 368 (1877).

Entspricht hier die große Aschenmenge in ihrer Zusammensetzung (d. h. bezüglich C und CO_2) nicht den beiden zur Bestimmung des Gesamtaschengehaltes dargestellten Aschenproben, so würde die ganze Rechnung fehlerhaft. Ein einfaches Beispiel: Wir finden in 10 g Fleisch 0.8 g Aschenbestandteile, stellen uns außerdem aber aus derselben Fleischprobe 20 g Fleischasche her, um diese genau zu analysieren, und nehmen nun an, unsere 0.8 g Asche hätte dieselbe prozentuale Zusammensetzung wie die 20 g Asche, in Wahrheit enthält diese, wir wollen sagen 5% C und 1.0% CO_2 , unsere ersten 0.8 g Asche, aber 0.2% C und 2% CO_2 . Es ist deshalb erforderlich, in beiden Aschenproben (Rohaschen) den Kohlensäure- und Kohlenstoffgehalt zu ermitteln und in beiden Fällen mit der kohlensäure- und kohlenstofffreien „Reinasche“ zu rechnen. Wenn die Bereitung der Asche nicht allzu mühsam und zeitraubend ist, wie oft bei sehr mineralstoffarmen Materialien, so ist es im allgemeinen vorzuziehen, eine bekannte Menge der Substanz durch Glühen zu veraschen und die Gesamtmenge dieser Asche zu einer Analyse zu benutzen. Man wird gewöhnlich zwei Aschenproben, öfter aber auch vier, wenn sich die erforderlichen Analysen nicht in derselben Probe vornehmen lassen (z. B. Chlor und Erdalkalien), ausführen. Für ein solches Verfahren sprechen folgende Momente: Einmal ist meist die Veraschung zweier Proben nebeneinander nicht zeitraubender, oft sogar weniger zeitraubend als die einer Probe von doppeltem Gewicht. Dann kommen zwei Fehlerquellen in Fortfall: Erstens wird die zweimalige Bestimmung von Kohlenstoff und Kohlensäure und die Umrechnung von Roh- auf Reinasche überflüssig und zweitens kann ein durch zu starkes Erhitzen verursachtes Entweichen flüchtiger Stoffe viel eher entdeckt werden. Bereitet man eine große Aschenprobe, in der durch Doppelanalysen der Gehalt an den verschiedenen Mineralstoffen bestimmt wird, so schließt ein Übereinstimmen dieser beiden Analysen noch nicht aus, daß beim Bereiten der Asche Substanzverluste eingetreten sind. Werden dagegen zwei verschiedene Aschen hergestellt, so werden diese Substanzverluste wahrscheinlich in der einen Asche größer oder kleiner sein als in der anderen, so daß eine Differenz zum Vorschein kommt. Schließlich kann man die einzelnen Proben, je nach der Art der darin vorzunehmenden Bestimmungen, verschieden behandeln, zu einigen ev. Salzzusätze machen, bei anderen, die zur Analyse nicht flüchtiger oder sehr schwer flüchtiger Mineralstoffe Verwendung finden sollen, ohne Sorgen eine höhere Temperatur anwenden, die Extraktion sparen und so oft schneller zum Ziel gelangen, als wenn man sich vor jedem Verluste ängstlich zu hüten hat. Hat man nur einige Elemente zu bestimmen, keine vollständige Aschenanalyse anzufertigen, so ergibt es sich ja fast von selbst, daß man sich die Mühe spart, eine größere Aschenmenge zu bereiten.

Jedoch auch das andere Verfahren, die Darstellung einer großen „Rohaschenprobe“, hat ihre Vorzüge. Vor allem gibt die zur Analyse verwandte Probe eine bessere Durchschnittsprobe. Hat man z. B. ein Analysenmaterial, das aus zahlreichen Bestandteilen mit verschiedenem Aschen-

gehalt besteht (z. B. ein Nahrungsgemisch oder ein Heu, in dem die verschiedensten Grassorten enthalten sind), und nimmt man eine Reihe kleinerer Analysenproben, so wird jede einzelne dieser auch bei sorgfältigster Mischung niemals so genau der wahren mittleren Zusammensetzung entsprechen können als eine erheblich größere Probe. Analysiert man also verschiedene kleine Proben, so läuft man mehr Gefahr, daß diese nicht alle gleichmäßig zusammengesetzt sind, als wenn erst eine große Menge Material verascht und jetzt von der so erhaltenen Asche, die sich nach dem Pulvern sehr gut mischen läßt, wieder einige Durchschnittsproben verwendet werden. Unter solchen Umständen würde dem Verfahren einer Rohaschenbereitung der Vorzug zu geben sein.

Es ist schon an verschiedenen Stellen darauf hingewiesen worden, daß es eine ganze Reihe nicht oder wenigstens nicht absolut hitzebeständiger Mineralstoffe gibt und daher bei der Einäscherung die Gefahr besteht, daß beim Glühen Verluste an einzelnen Aschenbestandteilen entstehen. Wenn wir nur die normalen Bestandteile des Tierkörpers und der Nahrungsmittel in Betracht ziehen, so sind das zuerst einmal die Salze der Alkalien, besonders deren Chloride, wie wir sie in Blut und Harn und auch vielen Organaschen sehr reichlich finden, und dann Schwefel und Phosphor. Diese beiden letzteren Elemente finden wir ja nicht nur in Form von Phosphaten respektive Sulfaten, sondern speziell in unserem Analysenmaterial sehr häufig auch in sogenannter organischer Bindung. Beim Verbrennen hieraus frei werdender, oft wohl auch durch Reduktion aus Phosphaten resp. Sulfaten gebildeter Phosphor resp. Schwefel kann sich nun beim Veraschen sehr leicht verflüchtigen. Eine weitere Gefahr ist schließlich die, daß in (sauren) Aschen beim Schmelzen die schwächeren Säuren, wie Salzsäure, durch die stärkeren Säuren, z. B. Phosphorsäure und Schwefelsäure, ausgetrieben werden. Darum setzt man den zur Bestimmung der sauren Bestandteile dienenden Proben vor der Veraschung 2—3 g Natriumkarbonat, und wenn man auch jegliche Reduktion von P und S vermeiden will, ebensoviel Natriumnitrat als Oxydationsmittel zu (Soda-Salpeterschmelze).

Gegen Verluste an Alkalien und Chlor kann man sich nur dadurch schützen, daß man nicht zu stark erhitzt, bei Platin keinesfalls höher, als bis die Schale eben zu glühen beginnt. Durch das Auslaugen lassen sich dann, wie schon geschildert, die Alkalien entfernen, so daß man den Rest stärker glühen kann. Es bleibt aber immer noch die Schwierigkeit, die ausgelaugten Alkalisalze von organischen Bestandteilen zu reinigen, und hier ist das Glühen sehr langweilig, da man es dringend vermeiden muß, die Hitze zu steigern, sobald die Alkalisalze zu schmelzen beginnen. „Viel“ ist es ja gerade nicht, was man so beim Glühen in die Luft jagt, aber es ist immer das unsichere Gefühl, ob man nicht doch Verluste erlitten, was die Bestimmung der Alkalien in einer Glühasche so unliebsam macht.

Absolut unanwendbar ist natürlich die Glühaschenmethode, wenn man ein Element, wie z. B. Quecksilber, aufsuchen will, das sich beim

Erhitzen vollkommen verflüchtigen würde. Hier sind besondere Methoden am Platze, die bei den betreffenden Elementen geschildert werden.

Da also die „trockene“ Veraschung fraglos manche Nachteile, Unbequemlichkeiten und ohne Zweifel auch Fehlerquellen hat, hat man schon lange versucht, die Oxydation und damit die Zerstörung der organischen Substanz auf anderem Wege als durch Glühen vorzunehmen. Die früher oft angewandte Zerstörung mittelst Kaliumchlorat und Salzsäure (Oxydation durch Chlor) ist recht umständlich, bringt außerdem große Mengen Alkalisalze in das Untersuchungsmaterial und dürfte deshalb nur in wenigen speziellen Fällen noch im Gebrauch sein. Es ist das Verdienst *A. Neumanns*¹⁾, das früher schon geübte, auch wohl hie und da beschriebene Verfahren der Zerstörung der organischen Substanz durch Schwefelsäure und Salpetersäure gerade für einige biochemisch wichtige Bestimmungen so ausgebaut zu haben, daß diese fraglos sehr wertvolle Methode sich jetzt mehr und mehr allgemeinerer Anwendung zu erfreuen beginnt.

Die Veraschung auf „feuchtem Wege“, wie man diesen Prozeß auch nennt, gestattet uns nun nicht, eine Bestimmung der Gesamtmenge der Mineralstoffe, des sogenannten Aschegehaltes, vorzunehmen, sondern liefert uns nur als Endresultat die Mineralstoffe in der zerstörten Substanz, frei von organischen Stoffen, und zwar, soweit sie löslich sind, in schwefelsaurer Lösung. Damit ergibt sich schon, daß diese Methode nicht ganz so allgemein anwendbar sein kann, wie die trockene Veraschung. Die wichtigste Einschränkung ist, daß sie keine Bestimmung des Schwefelgehaltes gestattet, und daß alle Bestimmungen, bei denen ein Gehalt an Schwefelsäure hinderlich wirkt, zum mindesten schwierig sind. Denn es ist zwar leicht, Sulfate (z. B. aus Chloriden) darzustellen, nicht aber Sulfate in die Salze anderer Säuren überzuführen. Die durch Schwefelsäure austreibbaren Säuren können nicht oder nur unter besonderen Vorsichtsmaßregeln bestimmt werden. Trotzdem hat die Methode fraglos große Vorzüge vor der Veraschung durch Glühen, deren wichtigste wohl sind: Die Gefahr, daß Verluste an den in der Glühhitze flüchtigen Salzen (Alkalichloriden) eintreten, fällt fort, ebenso die, daß Partikelchen verspritzen oder durch zu starke Gasentwicklung fortgerissen werden. Man kann feuchte Substanzen, auch Flüssigkeiten direkt verarbeiten, oft geht der Prozeß schneller vonstatten als die Einäscherung, und schließlich ist das Veraschungsgerät billiger als das zur Glühaschenbereitung erforderliche, so daß eine ganze Reihe von Bestimmungen mühelos nebeneinander angestellt werden können.

Die Veraschung nimmt man nach *Neumann*²⁾ in einem schief liegenden Rundkolben aus Jenaer Glas vor, der die normale Halslänge

¹⁾ *Albert Neumann*, Einfache Veraschungsmethode (Säuregemischveraschung) und vereinfachte Bestimmung von Eisen, Phosphorsäure, Salzsäure und anderen Aschebestandteilen unter Benutzung der Säuregemischveraschung. Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 37, S. 115—142 (1903).

²⁾ *Albert Neumann*, Nachträge zur Säuregemisch-Veraschung und zu den an diese geknüpften Bestimmungsmethoden. Arch. f. (Anat. u.) Physiol. 1905. S. 208—18.

(etwa 10 cm) und einen Inhalt von etwa $\frac{1}{4}$ l hat. Über dem Kolben hängt in einem Glas- oder Porzellanring ein Hahntrichter, der eine Tropfkapillare hat. Diese stellt man so dar, daß man durch Erhitzen in der Gebläseflamme vorsichtig an einer Stelle die Wände einfallen läßt, bis das Lumen des Rohres kapillar geworden ist. Es ist ferner zweckmäßig, dem Rohr des Tropftrichters eine zweimalige rechtwinklige, knieförmige Biegung zu geben, so daß der Hahn und das Vorratsgefäß sich nicht oberhalb der Kolbenmündung, sondern seitlich davon befinden. Fig. 498 zeigt die einfache Apparatur. Der Kolben ruht sehr vorteilhaft in einem sogenannten Baboblech, doch tut schließlich zur Not auch ein Asbestdrahtnetz dieselben Dienste. Das Säuregemisch besteht aus gleichen Teilen konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·4.

Fig. 498.

Ausführung der Säuregemisch-Veraschung.

Die Veraschung mit dem Säuregemisch wird in einem gut ziehenden Abzuge ausgeführt. Die Substanz, die für diesen Zweck nicht erst getrocknet zu werden braucht, wird in dem Rundkolben mit gemessenen Mengen Säuregemisch (etwa 5–10 cm³) übergossen und mit mäßiger Flamme erwärmt.¹⁾ Sobald die Entwicklung der braunen Nitrosodämpfe geringer wird, gibt man aus dem Hahntrichter tropfenweise weiteres Gemisch (annähernd gemessene Mengen) hinzu und fährt damit fort, bis ein Nachlassen der Reaktion eintritt und die Intensität der braunen Dämpfe abgeschwächt erscheint. Um zu entscheiden, ob die Substanzzerstörung be-

¹⁾ Sind große Mengen organischer Substanz zu zerstören, wie z. B. in sehr zuckerreichen Harnen, so läßt man nach dem Hinzufügen des Säuregemisches (eventuell unter Abkühlung) erst die Hauptreaktion vorübergehen, ehe man erwärmt. Fett- und kohlenhydratreiche Substanzen kann man vorher mit KOH versetzen und einkochen.

endet ist, unterbricht man das Hinzufließen des Gemisches für kurze Zeit, erhitzt aber weiter, bis die braunen Dämpfe verschwunden sind und beobachtet, ob sich die Flüssigkeit im Kolben dunkler färbt oder gar noch schwärzt. Ist dieses der Fall, so läßt man wieder Säuregemisch zufließen und wiederholt nach einigen Minuten die obige Probe. Wenn nach dem Abstellen des Gemisches und dem Verjagen der braunen Dämpfe die hellgelbe oder farblose Flüssigkeit sich bei weiterem Erhitzen von mindestens 10 Minuten Dauer nicht mehr dunkler färbt und auch keine Gasentwicklung mehr zeigt, dann ist die Veraschung beendet. Ist die Flüssigkeit schwach gelb gefärbt, so wird sie beim Erkalten völlig wasserhell. Nun fügt man dreimal so viel Wasser hinzu, wie Säuregemisch verbraucht wurde, erhitzt und kocht etwa 5–10 Minuten. Dabei entweichen braune Dämpfe, welche von der Zersetzung der entstandenen Nitrosylschwefelsäure herrühren.

Um größere Mengen Harn für die Veraschung ohne Stoßen schnell und quantitativ zu konzentrieren, läßt man nach *Neumann* beständig kleine Mengen des mit Salpetersäure versetzten Harns zu konzentrierter, siedender Salpetersäure fließen. Zu diesem Zweck wird der abgemessene Harn in einem Kolben mit konzentrierter Salpetersäure ($\frac{1}{10}$ des Harnvolumens) gemischt und durch den Hahntrichter tropfenweise in den Rundkolben gegeben, in dem bei Beginn der Operation 30 cm³ konzentrierter Salpetersäure zum Sieden erhitzt werden. Man reguliert nun das Zutropfen des Harns so, daß bei starkem Sieden der Flüssigkeit, am besten auf einem Baboblech, keine zu große Volumenvermehrung (höchstens bis zu 100 cm³) eintritt. Kolben und Hahntrichter werden mit wenig verdünnter Salpetersäure nachgespült. Gegen den Schluß der Verdampfung wird die Flamme, wenn nötig, verkleinert. Hat man die Flüssigkeit bis auf etwa 50 cm³ konzentriert, so gibt man durch den Hahntrichter gemessene Mengen Säuregemisch hinzu und verascht nach der vorher beschriebenen Methode mit der Maßgabe, daß man im Falle einer daranknüpfenden Eisenbestimmung ganz zuletzt, wenn das Veraschungsprodukt schon hell und klar geworden ist, noch $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden weiter erhitzt.

Um die von *Neumann* ungemein sorgsam ausgearbeitete Methode auszuführen, gehört immerhin schon einige Erfahrung und Übung. Ganz besonders fällt es im Anfang schwer, mit den von *Neumann* angegebenen Mengen Säuregemisches auszukommen; und doch ist das manchmal unbedingt erforderlich (siehe Phosphorbestimmung). Man sieht sich also vor die Schwierigkeit gestellt, entweder mehr Säuregemisch als erlaubt, zu nehmen, was die Güte des Resultates in Frage stellt, oder eine neue Veraschung vorzunehmen, deren Erfolg ja aber auch noch fraglich ist. Der Hauptfehler, den man nach meiner Erfahrung im Anfang macht, ist, daß man zu stark erhitzt. Dann verflüchtigt sich ein Teil der Salpetersäure als solche, wird also verjagt, ohne voll zur Oxydation ausgenutzt worden zu sein. Der Oxydationsprozeß findet schon bei recht niedriger Temperatur statt, so daß eine ganz kleine Flamme genügt. Dazu kommt noch im

Anfang die oft recht starke Selbsterhitzung durch die Reaktionswärme. Aber trotzdem und trotz vieler Übung will es bei sehr mineralstoffarmen Substanzen, von denen man also verhältnismäßig viel zerstören muß, nicht glücken, mit den erlaubten Mengen auszukommen. Für Flüssigkeiten hat ja *Neumann* selbst einen Ausweg vorgeschlagen. Aber auch sonst kann man sich stets folgendermaßen helfen: Sobald man die erlaubte Grenze erreicht hat, gibt man nicht mehr das Säuregemisch, sondern nur noch Salpetersäure hinzu. Das kann ja nichts schaden, da ja ein Überschuß an Salpetersäure und des mit ihm in die Lösung gebrachten Wassers durch Kochen stets wieder entfernt werden kann; und das, was hinderlich und zu vermeiden ist, ist ja nur ein Überschuß an Schwefelsäure,

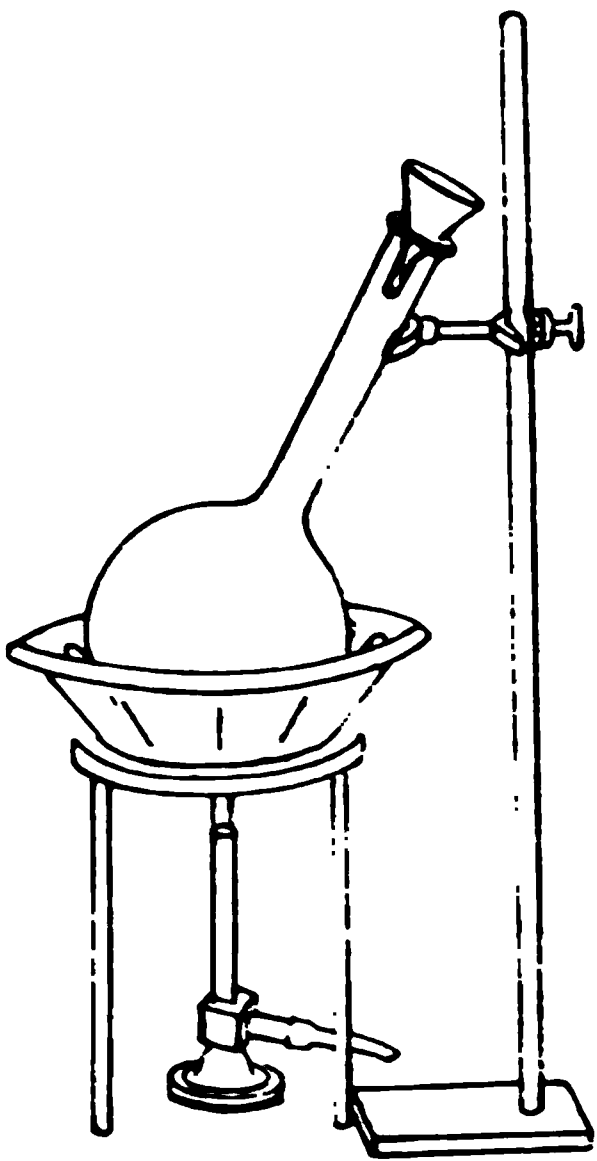


Fig. 499.

die man nicht so leicht wieder verjagen kann. Die Mengen Salpetersäure die man also noch zufügen darf, sind praktisch unbeschränkt, und man kann auf diese Weise jede Veraschung zu Ende führen. Nur hat man zu beachten, daß durch die fortwährend zutropfende Salpetersäure die Schwefelsäure im Kolben sehr stark mit Wasser verdünnt wird. Dadurch wird die wasserentziehende Wirkung der Schwefelsäure herabgesetzt, und die Temperatur der Mischung läßt sich nicht mehr über 100° bringen. Um diesem Übelstand abzuweichen, tut man gut, wenn ca. 5–10 cm^3 Salpetersäure zugetropft und zur Oxydation verbraucht sind, erst einmal durch starkes Erhitzen das Wasser zu vertreiben und die Schwefelsäure zu konzentrieren, bis sich die Lösung eben wieder schwarz zu färben beginnt.

Ich habe eine ganze Reihe von Veraschungen schon so ausgeführt, daß ich in einem Veraschungskolben die Substanz mit 30–40 cm^3 Säuregemisch versetzt, dann auf die Öffnung des Kolbens einen kleinen Trichter mit kurzem Hals gesetzt habe und alle paar Minuten durch den

Trichter einige Kubikzentimeter Salpetersäure zufließen ließ (vgl. Fig. 499). Man kann so eine Reihe von Kolben nebeneinander auf einem Stativ, ähnlich den für den Aufschluß von Stickstoffbestimmungen nach *Kjeldahl* benutzten, zu gleicher Zeit behandeln und spart sogar noch die Einrichtung der Tropfkapillare etc.

Man kann natürlich noch eine ganze Reihe kleiner Modifikationen des Säuregemischverfahrens vornehmen, je nach Art des Analysenmaterials, doch sind diese ziemlich belanglos.

Wichtiger wäre es dagegen, wenn es gelänge, eine Veraschungsmethode ausfindig zu machen, bei der man die Schwefelsäure nicht brauchte, also zuletzt eine salzsaure oder salpetersaure Lösung vor sich

stoffe. Es ist meines Wissens bisher nur zur Knochenanalyse angewandt worden, mag aber vielleicht auch zu Untersuchungen anderer nicht allzu mineralstoffarmer Körpergebilde gute Dienste leisten, wenn es einmal darauf ankommen sollte, den wasserunlöslich präformierten Anteil der Mineralstoffe zu untersuchen.

Qualitative Analyse einer Asche.

Zu **qualitativen** Prüfungen wird man im allgemeinen besser tun, eine Glühasche, als eine Säuregemischasche darzustellen. Auf kleine Verluste kommt es hier nicht an, und da kann man die Einäscherung recht beträchtlich abkürzen, während eine Säuregemischveraschung immer in der gleichen Weise durchgeführt werden muß. Außerdem kann eine ganze Reihe von Prüfungen in der schwefelsauren Lösung schlecht ausgeführt werden. Bei Untersuchungen auf einige leicht flüchtige Elemente, wie Quecksilber und Arsen, sind besondere Vorsichtsmaßregeln erforderlich, auf die an den betreffenden Stellen eingegangen wird. Bei Beschreibung der anderen Reaktionen wird vorausgesetzt, daß eine Glühasche vorliegt, die man entweder systematisch nach dem im folgenden beschriebenen Analysengange auf alle ihre bisher unbekannten Komponenten prüfen oder aber auf das Vorhandensein oder Fehlen eines oder einiger bestimmter Elemente untersuchen will.

Zu den folgenden Reaktionen genügt es, je eine kleine Probe der dargestellten Asche zu verwenden.

Zur Prüfung auf die basischen Bestandteile versucht man, eine Probe der Asche in heißem Wasser zu lösen. Gelingt das restlos, so können keinerlei saure oder basische Bestandteile in der Asche enthalten sein, welche zusammen unlösliche Salze bilden. Deshalb wird man auch die meisten Aschen so nicht völlig auflösen können. Man kocht jetzt eine andere oder die gleiche Probe der Asche mit Salzsäure, filtriert und untersucht Filtrat und Rückstand, wenn ein solcher bleiben sollte, getrennt.

Bei den meisten biochemischen Aschenanalysen wird man sich — abgesehen von einigen wenigen Proben, die nachher genannt sind — auf den Nachweis von Erdalkalien und Alkalien beschränken. Man löst eine Probe der Asche in Salzsäure und verfährt im Prinzip ganz so, wie unten bei der quantitativen Analyse beschrieben: Man fällt nach Zusatz von Eisenchlorid die Phosphorsäure durch Ammoniumacetat in ganz schwach essigsaurer Lösung aus und prüft das Filtrat dieses Niederschlages mit Ammoniak und Ammoniumoxalat. Ein Niederschlag oder eine Trübung mit Ammoniumoxalat zeigt dann die Anwesenheit von Calcium an. Handelt es sich um den Nachweis von Spuren, so muß man das Reagenzglas oft 1 bis 12 Stunden stehen lassen, bis man einen Niederschlag erhält. Zum Magnesiumnachweis muß man das Calcium erst vollständig durch Ammoniumoxalat ausfällen, bevor man das Filtrat mit einer Lösung

kennung von Rubidium und Cäsium, die dem Kalium sehr nahestehen. Die Spektralanalyse ist sehr fein und gestattet schon geringste Spuren nachzuweisen.

Soll auf die Anwesenheit von Schwermetallen — bei biochemischen Analysen wohl nur selten — geprüft werden, so leitet man in eine Probe der salzsauren Lösung Schwefelwasserstoff ein, resp. man setzt Schwefelwasserstoffwasser hinzu. Entsteht ein schwarzer Niederschlag von Metallsulfiden, so deutet dieser auf die Anwesenheit von Schwermetallen hin, und zwar kann es sich um

1. Blei, Silber, Quecksilber, Wismut, Kupfer, Kadmium und die Elemente der Platingruppe,

ferner 2. um Arsen, Antimon, Zinn, Molybdän, Gold u. a. handeln. Um die unter 1. aufgeführten Elemente von denen unter 2. zu trennen, übergießt man die abfiltrierten Sulfide mit warmer Schwefelammoniumlösung; die Sulfide der Gruppe Arsen, Zinn etc. gehen jetzt in Lösung.

Über die Trennung dieser Elemente (sub 2.) unterrichten die Lehrbücher der qualitativen Analyse. Von diesen empfehlen sich am meisten die von *Fresenius*¹⁾, *Friedheim*²⁾, *Treadwell*³⁾ und *Classen*⁴⁾. Nur der Nachweis des **Arsens** soll näher beschrieben werden, weil dieses ja in neuerer Zeit so eminente therapeutische Bedeutung gewinnt und außerdem vielleicht auch zu den normalen Bestandteilen des Organismus gehört.

Die empfindlichste Reaktion auf Arsen ist die sogenannte *Marshsche* Probe, die sich darauf gründet, daß Wasserstoff und Arsen in statu nascenti flüchtigen Arsenwasserstoff bilden, aus dem durch Erhitzen das Arsen als metallischer Beschlag abgeschieden wird. Der einfachste Apparat, den man zu diesem Nachweise benötigt, besteht aus einem Kölbchen oder einer *Woulfschen* Flasche von 200—300 cm³ Inhalt, welche durch gutschließende Stopfen verschlossen sind, durch die ein Trichterrohr, ein Sicherheitsrohr und ein rechtwinklig gebogenes Ableitungsrohr gehen. An das Ableitungsrohr schließt sich eine mit Ca Cl₂ gefüllte Trockenröhre und hieran eine Glasröhre aus schwer schmelzbarem Glase, die mehrere Male verengt und am Ende zu einer Spitze ausgezogen ist. In dem Kölbchen wird aus Zink und Schwefelsäure Wasserstoff entwickelt, und wenn man annehmen kann, daß alle atmosphärische Luft aus dem Apparat durch Wasserstoff verdrängt ist, dieser an der Rohrmündung angezündet. Jetzt erhitzt man das Rohr vor der Verengung und gibt die auf Arsen zu untersuchende Substanz,

¹⁾ *C. R. Fresenius*, Handbuch der qualitativen chemischen Analyse. Friedrich Vieweg & Sohn, Braunschweig.

²⁾ *Carl Friedheim*, Leitfaden für die qualitative chemische Analyse. (Carl Habel, Berlin.)

³⁾ *F. P. Treadwell*, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie in zwei Bänden. Leipzig und Wien.

⁴⁾ *Alexander Classen*, Handbuch der qualitativen chemischen Analyse. (F. Enke, Stuttgart.)

werden. Dabei wartet man mit jedem weiteren Zusatz, bis die Oxydation der Kohlenstoffverbindungen, die, bei möglichst kleiner Flamme, ruhig und höchstens gegen Schluß unter geringer Feuererscheinung verläuft, vollendet ist. Ist alles zugesetzt, so wird noch kurze Zeit mit voller Flamme erhitzt.

Die so erhaltene Schmelze (ca. 30 g) wird mit konzentrierter Schwefelsäure so lange in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade erhitzt, bis keine Salpetersäure mehr vorhanden ist (keine Spur einer Blaufärbung mit Diphenylamin!). Jetzt kann sie direkt in den *Marshschen* Apparat gebracht und hier untersucht werden.

Hat man aber eine größere Menge Salpeterschmelze erhalten, so empfiehlt es sich nach *Lockemann*, erst das Arsen am besten auf folgendem Wege abzuscheiden: Die Schmelze wird in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade in destilliertem Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis die beim Schmelzprozeß entstandene Kohlensäure und salpetrige Säure ausgetrieben ist. Nach Zusatz von 10 cm³ Normalaluminiumlösung (111.11 g Al₂ (SO₄)₃, 18 aq. in 1 l H₂O) wird mit Ammoniak alkalisch gemacht und etwa 1/2 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit etwas ammoniakalischem Wasser ausgewaschen, in 20—30 cm³ 10%iger Schwefelsäure gelöst und in einer Schale auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis eine mit Wasser verdünnte Probe Diphenylaminlösung nicht mehr blau färbt. Man kann die Nitrate aus dem Niederschlage auch durch wiederholtes Auswaschen mit ammoniakalischem Wasser entfernen, jedoch ist bei dem ganzen Verfahren prinzipiell jeder unnötige Gebrauch größerer Mengen von Solvenzien und Chemikalien zu vermeiden; denn die Gefahr des Einführens von Arsen wächst mit den verwendeten Mengen der Reagenzien.

Beschreibung und Handhabung des Arsenapparates nach *Lockemann* (vgl. Fig. 500): Das Entwicklungsgefäß von (je nach Bedarf) 50—150 cm³ Inhalt besteht aus einer gewöhnlichen Pulverflasche oder einem Erlenmeyerkolben (*a*) mit weitem Halse. In der Öffnung desselben sind entweder durch Gummistopfen oder eingeschliffene Glashaube (*b*) drei Röhren angebracht, von denen die eine einen zylindrischen Hahntrichter (*c*) trägt, die andere zu dem Trockenrohr (*d*) führt, während die dritte, bis fast auf den Gefäßboden reichende, als Steig- oder Sicherheitsrohr dient (*e*). Der gewöhnliche Einfülltrichter ist hier durch einen solchen mit Hahnverschluß ersetzt, damit beim Nachgießen von Flüssigkeit der Zutritt der Luft vollständig ausgeschlossen bleibt. Das Trockenrohr wird mit möglichst großen Stücken kristallisierten Chlorcalciums gefüllt und durch einen Gummistopfen verschlossen, während das kleine Ansatzrohr (*f*) in einem durchbohrten Gummistopfen das weitere Ende des Glühröhres (*g*) aufnimmt. Letzteres wird andererseits, mit etwas Fließpapier umwickelt, in eine Klammer (*h*) eingespannt. Das seitlich gebogene Kapillarrohr ist nach unten zu richten, da auf diese Weise die Diffusion der Luft in das Rohrinne (bei langsamer Gasentwicklung) möglichst beschränkt wird.

Ist das Entwicklungsgefäß (*a*) mit 4—6 verkupferten Zinkstückchen¹⁾ beschickt, so wird es mit dem Gummistopfen bzw. Glasschliff (*b*) verschlossen, wobei darauf zu achten ist, daß in dem unteren, schräg abgeschnittenen Rohrende des Trockenrohrs (*d*) keine Wassertropfen hängen, die eventuell einer gleichmäßigen Gasentwicklung hinderlich sein könnten. Man läßt aus dem Hahntrichter (*c*) ca. 10 cm³ 10–20%iger Schwefelsäure zu dem Zink laufen und schließt den Hahn so frühzeitig wieder, daß noch das ganze Trichterrohr unterhalb des Hahns mit Flüssigkeit gefüllt bleibt. Die Gasentwicklung beginnt sofort ziemlich lebhaft und treibt, sobald nun das an dem Kapillarende zugeschmolzene Glühröhr (*g*) fest eingesetzt ist, die Säure in dem Steigrohr (*e*) aufwärts; ein ∇ -Zeichen,

Fig. 609.

daß der ganze Apparat dicht schließt. Man bricht die Kapillarspitze des Glühröhrs ab und läßt die Wasserstoffentwicklung $1\frac{1}{2}$ – $\frac{3}{4}$ Stunde im Gange, bevor man die Flamme des Bunsenbrenners (*i*) dicht vor der ersten Rohrverengung entzündet. Dann ist unter normalen Verhältnissen die Luft sicher vollkommen aus dem Apparat vertrieben, und man kann durch 1–2stündiges Erhitzen, eventuell unter weiterem Zusatz von Säure, die Reinheit der Chemikalien prüfen.

¹⁾ Die Herstellung der verkupferten Zinkstückchen gestaltet sich so, daß die zerkleinerten Zinkstücke (je 12–18 g) in einer Porzellanschale mit verdünnter Kupferlösung (1 T. Kupfervitriol, durch mehrmalige Kristallisation gereinigt, auf 200 T. Wasser) übergossen, etwa eine Minute lang darin hin und her gerüttelt und dann mehrmals mit Wasser abgespült werden. Auf Fließpapier getrocknet, lassen sich diese schwarz überzogenen Zinkstücke in verschlossenem Gefäß für den jeweiligen Gebrauch aufbewahren. — Über die Wasserstoffentwicklung im *Marshschen* Apparate. Zeitschr. f. angew. Chemie. Bd. 19. S. 1362 (1906).

Die Flamme wird am besten so reguliert, daß nur der über dem inneren blauen Kegel befindliche Teil das Rohr berührt, da bei ungleichmäßiger Erhitzung (wenn das Rohr den kühleren Kegel schneidet) die Bildung des Arsenspiegels beeinträchtigt wird. Um jeden Luftzug von der Flamme fernzuhalten und damit ein Verflüchtigen des bereits entstandenen Spiegels zu verhindern, wird auf den möglichst hoch geschraubten Schornstein des Brenners eine zylindrische Hülse aus Kupferdrahtnetz (*k*) mit zwei Ausschnitten für das quer durchgehende Glührohr gesetzt. Das Drahtnetz hat vor einer Schutzhülle aus Blech oder Asbest den Vorzug, daß es die Flamme vollständig vor Zugwirkung schützt und trotzdem die Beobachtung der Glühstelle gestattet.

Handelt es sich um den Nachweis sehr geringer Arsenmengen (etwa bis zu 4 oder 5 *mg* As), so ist es ratsam, die Stelle, an welcher sich der Spiegel absetzen soll, von außen zu kühlen. Das geschieht am einfachsten mittelst einiger Baumwollfäden (*l*), die, in ein höher stehendes, mit Eiswasser gefülltes Becken (*m*) tauchend, an der betreffenden Stelle zwei- bis viermal um das Rohr geschlungen sind und das dauernd angezogene Wasser unten in ein Becherglas (*n*) abtropfen lassen. Das Arsen setzt sich dann genau an der Stelle ab, wo die kühlenden Fäden zuerst das Glas berühren, und zwar in kompakterer, weniger langgestreckter Form.

Ist nun die erste Stelle des Glührohres anderthalb bis zwei Stunden erhitzt und haben sich die im Apparate verwendeten Materialien als rein erwiesen, so bringt man die Flamme dicht vor die zweite Verengung und läßt aus dem Hahntrichter die zu prüfende Flüssigkeit in das Gefäß einlaufen, wobei man natürlich nochmals mit geringen Mengen Wasser oder verdünnter Säure nachspült. Das Erhitzen wird auf die gleiche Zeitdauer fortgesetzt und liefert nun einen endgültigen Beweis, ob die betreffende Flüssigkeit arsenhaltig war oder nicht.

Auf diese Weise ist es möglich, noch Bruchteile eines *mg* As, bis zu $\frac{1}{10}$ *mg* bis $\frac{1}{10000000}$ *g* As deutlich nachzuweisen.

Von anderen Autoren wie *Kunkel*¹⁾ wird empfohlen, den Wasserstoff nicht aus Zink und Schwefelsäure, sondern elektrolytisch zu entwickeln, da es sehr schwierig ist, die zur chemischen Wasserstoffentwicklung erforderlichen Reagenzien arsenfrei zu erhalten. Derselbe Forscher empfiehlt — was wohl in gewissen Fällen ganz vorteilhaft sein mag — das Arsen erst als Arsentrichlorür abzudestillieren und das Destillat dann weiter zu verarbeiten. Ein mit einem dreifach durchbohrten Korkstopfen verschlossener Rundkolben von 500---1000 *cm*³ Inhalt trägt in der einen Bohrung das Ableitungsrohr, das in eine sehr energisch funktionierende Kühlvorrichtung leitet, die zweite einen Trichter mit Hahn zum Zusatz der Zersetzungsflüssigkeiten, die dritte ein bis auf den Boden des Kolbens reichendes

¹⁾ *A. J. Kunkel*, Beiträge zur Frage des normalen Arseniks. Zeitschr. f. physiol. Chemie. Bd. 44. S. 511---529 (1905).

die auf Quecksilber zu prüfende Substanz mit etwas Na_2CO_3 auf den Boden eines ca. 10 cm langen Kapillarrohres gebracht, das an einem Ende zugeschmolzen ist. Man erhitzt dort, wo sich das Quecksilber befindet, vorsichtig, achtet aber darauf, daß der andere Teil des Rohres sich nicht erhitzt. Bei Anwesenheit von Hg bildet sich im kälteren Teil der Röhre ein feiner Beschlag von metallischem Quecksilber. Eine gute Identitätsprobe ist dann noch die Bildung von Jodquecksilber; man bringt den Beschlag mit etwas Jod in ein neues Kapillarrohr und verfährt wie vorher; jetzt müssen rote respektive gelbe Beschläge von Jodquecksilber entstehen.

Silber bildet ein in Salpetersäure unlösliches Chlorid, das beim Zusatz von Salzsäure zu der salpetersauren Lösung flockig fällt, respektive eine milchige Trübung gibt. Man glüht die Substanz mit Soda und Salpeter, löst in Salpetersäure, filtriert und prüft mit Salzsäure.

Handelt es sich, wie meist in biochemischen Untersuchungen, um den Nachweis von Spuren dieser Elemente, so ist es ratsam, diese erst von den übrigen Aschebestandteilen zu trennen, bevor man die Reaktionen vornimmt. Zur Isolierung von Blei, Kupfer und Silber empfiehlt sich die elektrolytische Abscheidung und eine weitere Prüfung der an den Elektroden abgeschiedenen Niederschläge, die beim Auflösen reine und viel konzentriertere Lösungen der Metalle liefern. Über die Technik der Elektrolyse, die hier natürlich nicht beschrieben werden kann, orientiert man sich am besten in dem *Classenschen* Buche.¹⁾

Geringe Mengen von **Quecksilber** werden im Urin oder anderen Sekreten und tierischen Flüssigkeiten nach dem Ansäuern mit Salzsäure entweder durch Zinkstaub (Methode von *Ludwig*) ausgefällt²⁾ oder an Messingwolle²⁾, die man in die Flüssigkeiten bringt, unter Erwärmen als Amalgam gebunden. Die mit heißem Wasser, Alkohol und Äther gereinigte Messingwolle wird dann in ein Röhrchen gebracht und das Quecksilber, wie oben beschrieben, durch seine Hitzeeflüchtigkeit und die Bildung von Jodquecksilber nachgewiesen. Aus tierischen Organen soll man vorteilhaft das Quecksilber abdestillieren³⁾, indem man die Organe etc. in einem Kolben mit Kalk und Kalilauge versetzt, die Kolbenöffnung mit einem U-Rohr verbindet, das mit Silbernitrat und Glaswolle gefüllt ist. Man kann das Quecksilber dann aus dem U-Rohr ebenfalls durch Destillieren wieder in Freiheit setzen.

War bei der Prüfung auf Schwermetalle mit Schwefelwasserstoff überhaupt kein Niederschlag entstanden, so prüft man nach Übersättigen mit Ammoniak durch Zusatz von Schwefelammonium auf Zink, Eisen, Mangan, die jetzt als Sulfide, sowie die Erdalkalien, Aluminium etc., die jetzt als Hydroxyde gefällt werden. Ganz gleich verfährt man mit dem

¹⁾ *Alexander Classen*, Quantitative chemische Analyse durch Elektrolyse.

²⁾ *Bürgi*, Über die Methoden der Quecksilberbestimmung im Urin. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmakol. Bd. 54. S. 439 (1906).

³⁾ *Victor Lehmann*, Experimentelle Untersuchungen über die besten Methoden, Blei, Silber und Quecksilber bei Vergiftungen im tierischen Organismus nachzuweisen. Zeitschr. f. physiol. Chemie. Bd. 6. S. 1—42 (1882).

Im ersten Filtrat wird durch Schwefelammonium das Mangan als sogenanntes „fleischfarbenes“ Mangansulfid gefällt, das man noch durch folgende Reaktion identifizieren kann. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag mit Kaliumnitrat und Kaliumkarbonat auf einem Platinblech geschmolzen. Bei Mangange Gegenwart ist die Schmelze blaugrün und wird, in Wasser gelöst, bei Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure violett (KMnO_4).

Zur Erkennung der sauren Bestandteile der Aschen dienen folgende Reaktionen:

Kohlensäure entweicht beim Übergießen einer Probe der Asche mit Salz- oder Schwefelsäure als farb- und geruchloses Gas, das, in Barytwasser geleitet, eine weiße Fällung von Baryumkarbonat hervorruft.

Schwefelsäure. Eine in der Hitze in Salzsäure gelöste Probe, der am besten unter Zusatz von Natriumkarbonat und Natriumnitrat versachten Substanz, wird, wenn nötig, filtriert und mit einer klaren Baryumchloridlösung versetzt. Ein feinkörniger Niederschlag — bei Spuren nur eine Trübung — zeigt die Anwesenheit von Schwefelsäure an. Macht man die Lösung sehr stark salzsauer und nimmt viel Baryumchlorid, so kann dieses selbst ausfallen; da es sich aber beim Verdünnen sofort löst, kann man sich vor einem Irrtum leicht schützen.

Phosphorsäure. Die heiß in Salpetersäure gelöste Asche wird mit einer Lösung von Ammoniummolybdat erwärmt: Gelbfärbung, bei größeren Mengen Phosphor ein gelber Niederschlag.

Chlorwasserstoffsäure. Eine mit verdünnter Salpetersäure kalt gelöste respektive extrahierte Probe der Asche, die zur Prüfung auf die Halogenalkalien vorteilhaft durch Mischen der Substanz mit Natriumkarbonat oder -hydrat und gelindes Glühen bis zur eben eintretenden Verkohlung dargestellt wird, wird filtriert und die klare Lösung mit Silbernitrat geprüft. Bei Anwesenheit von Salzsäure entsteht ein weißer, käsiger Niederschlag, der sich im Licht blaugrau färbt und in einem Überschuß von Ammoniak vollkommen löslich ist.

Bromwasserstoffsäure. Der beim Anstellen der eben beschriebenen Reaktion mit Silbernitrat erhaltene Niederschlag ist gelblichweiß und in Ammoniak schwerer löslich. Um — wie meist in biochemischen Versuchen — geringe Mengen von Brom neben Chlor nachzuweisen, wird der wässerige Aschenauszug (Lösung der Halogenalkalien) mit Chlorwasser versetzt und mit Chloroform (oder Schwefelkohlenstoff) durchgeschüttelt. Nach einigen Minuten setzt sich das Chloroform am Boden ab und wird durch das in Freiheit gesetzte Brom braun oder gelb gefärbt.

*Príbram*¹⁾ empfiehlt für die Prüfung auf Spuren von Brom die unter Zusatz von Natriumhydrat hergestellte Asche zu extrahieren und mit einer Silberanode zu elektrolysieren, das entstandene Halogensilber mit Natronlauge und Hydrazinhydrat zu zersetzen, zu filtrieren, einzudampfen und dann durch die oben geschilderte Reaktion auf Brom zu prüfen.

¹⁾ *Egon Príbram*, Untersuchungen über das Vorkommen von Brom im normalen tierischen Organismus. Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 49. S. 457 (1906).

Jodwasserstoff gibt bei der Reaktion mit Silbernitrat gelbes in Salpetersäure und Ammoniak unlösliches Jodsilber. Bleibt also in dem Halogensilber auch in stark ammoniakalischer Lösung ein Teil unlöslich, so zeigt das die Anwesenheit von Jod(-silber) an. Meist sind aber die Jodmengen in tierischen Organen etc. zu gering, um durch diese Reaktion erkannt werden zu können. Sehr kleine Mengen Jod weist man nach, indem man in dem wässerigen Aschenauszug, ebenso wie vorher das Brom, aber vorsichtig(!), das Jod mit Chlorwasser oder auch mit rauchender Salpetersäure in Freiheit setzt und mit Chloroform (oder Schwefelkohlenstoff) ausschüttelt; die Chloroformschicht färbt sich jetzt schön violett. (Siehe auch das über die quantitative Bestimmung des Jods Gesagte!)

Schwierig ist die Erkennung von Brom- und Jodwasserstoffsäure nebeneinander¹⁾: Man setzt erst die Jodwasserstoffsäure mit rauchender Salpetersäure in Freiheit, bis sich die Lösung des Chloroforms violett färbt (Jod). Zu einer zweiten Probe setzt man Chlorwasser und Chloroform tropfenweise und schüttelt. Erst färbt sich das Chloroform durch das freigewordene Jod violett, bei weiterem Chlorwasserzusatz wird aber das Jod zu Jodsäure oxydiert, die violette Farbe verschwindet und bei gleichzeitiger Gegenwart von Brom tritt jetzt dessen gelbe Färbung im Chloroform zutage.

Fluorwasserstoff wird durch seine Fähigkeit, Glas anzugreifen, erkannt. Die auf Fluor zu prüfende Asche wird in einem Platintiegel mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen und der Tiegel mit einem noch nicht gebrauchten schrammen- und risselosen Uhrglase oder Glasplättchen bedeckt, das man folgendermaßen präpariert hat: Man überzieht es auf der Innenseite mit einer gleichmäßigen dünnen Wachs- oder Paraffinschicht und ritzt an einigen Stellen mit einem stumpfen Hölzchen Figuren oder Buchstaben in die Wachsschicht, so daß das Glas hier vom Wachs unbedeckt ist. Jetzt erwärmt man den Tiegel vorsichtig auf vielleicht 60°, wobei sich nur Wasserdämpfe an der Wachsschicht niederschlagen, aber keine Schwefelsäure herauspritzen darf. War Fluor in der Substanz, so werden die von Wachs unbedeckten Stellen des Glases angeätzt, und man erkennt nach vorsichtigem Reinigen des Glases vom Wachs, besonders wenn man es gegen das Licht hält, die vorher in die Wachsschicht geschriebenen Figuren matt in dem durchsichtigen Glase. Die Probe ist fein, erfordert aber Sorgfalt und etwas Übung.

Kieselsäure erscheint als ein in Salz- und Salpetersäure unlöslicher, weißer Rückstand, der beim Abrauchen mit Flußsäure verschwindet. Andere in Säuren unlösliche Stoffe dürften sich in den Aschen der bei biochemischen Versuchen zu untersuchenden Substanzen kaum finden.

Quantitative Analyse.

Bei der Beschreibung der quantitativen Aschenanalyse können in diesem Buche nur diejenigen Mineralstoffe berücksichtigt werden, die bis-

¹⁾ *Proran Cathcart*, Über den Nachweis von Brom und Jod im Harn. Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd 38. S. 165- 169 (1903).

her einige Bedeutung für unsere biochemischen Studien gewonnen haben. Handelt es sich einmal um die Bestimmung des einen oder des anderen selteneren Elementes, so muß auf die Hand- und Lehrbücher der quantitativen Analyse verwiesen werden.¹⁾ Speziell für die Harnanalyse²⁾ ist das vorzügliche Werk von *Huppert-Neubauer-Vogel*³⁾ ein wertvoller Mentor.⁴⁾

Eine quantitative Analyse muß unter allen Umständen exakte Werte liefern. Dazu gehört zu allererst, sich selbst davon zu überzeugen, daß man die anzuwendende Methode beherrscht. Das geschieht am besten, indem man sie erst einmal an einer Substanz von bekanntem Gehalt an dem betreffenden Mineralstoff (z. B. einem reinen Salze) übt und so sich selbst und die Methode kontrolliert.⁵⁾ Das zweite ist, daß man zum mindesten zwei voneinander unabhängige Bestimmungen mit gut übereinstimmenden Endresultaten ausführt. Nur ein geübter Analytiker kann einmal — wenn es nicht anders geht — eine ihm sehr geläufige Bestimmung nur einmal ausführen, sollte aber auch dann dies Resultat mit einem großen Fragezeichen versehen! Diese allgemein bekannte Regel sei gerade hier besonders hervorgehoben, weil der Aschengehalt gerade des biochemischen Analysenmaterials meist sehr gering ist. Nun sind die meisten quantitativen Aschenanalysen Fällungsanalysen, bei denen die Genauigkeit von der Menge des Niederschlags, den man gegläht oder getrocknet zur Wägung bringt, abhängt. Da auch die beste Doppelanalyse Differenzen von $\frac{1}{2}$ –1 mg zwischen den beiden Endwägungen unmöglich vermeiden kann, aber auch solche von 2 mg, ja bei manchen Methoden von 3 mg sehr wohl vorkommen können, so erhellt daraus, daß 10 mg überhaupt die allergeringste Menge sind, die man zur Wägung bringen darf, um überhaupt ein annehmbares Resultat zu erhalten. Am günstigsten ist es, ca. 100–200 mg anzuwenden; eine Differenz von 1 mg stellt dann nur eine Abweichung von 0.5–1% vom Werte dar. Da gerade dieser Punkt berührt wird, so sei betont, daß man die zur Analyse zu verwendende Substanzmenge stets nach dem Gewicht des zu erwartenden Niederschlages, Glührückstandes etc., d. h. nach dem Gehalt der Analysesubstanz an den zu untersuchenden Elementen bemessen muß, der ja angenähert meist bekannt sein dürfte.

¹⁾ Vgl. *Treadwell, Fresenius, Friedheim* l. c.

²⁾ *Carl Friedheim*, Leitfaden für die quantitative chemische Analyse. (Carl Habel, Berlin.)

³⁾ *Neubauer, Vogel und Huppert*, Anleitung zur qualitativen und quantitativen Analyse des Harns. X. Aufl.

⁴⁾ Vgl. auch *F. Hoppe-Seyler* und *H. Thierfelder*, Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse. Aug. Hirschwald. Berlin. 8. Aufl. 1909.

⁵⁾ Man kann z. B. auch mehrere Salze mischen und aschefreien Zucker hinzugeben und dann veraschen. Nimmt man zu diesen Vorübungen Mengen der einzelnen Elemente, die den im „Ernstfalle“ vorkommenden entsprechen, so kann man mit wenig Zeitverlust sich eine große Übung und Sicherheit in der quantitativen Aschebestimmung aneignen. Diese Methode ist vor allem deshalb vorteilhaft, weil eine Kontrolle möglich ist. Gut übereinstimmende Doppelanalysen brauchen an und für sich noch durchaus nicht für ein richtiges Resultat zu sprechen.

Der Herausgeber.

bei der Darstellung der Versuchsergebnisse niemals fehlen. Manche mühevollen Arbeit und mancher voreilige Schluß kann so erspart werden.

Dagegen findet man oft eine übertriebene „Genauigkeit“ an einer Stelle, wo sie ganz unangebracht und überflüssig ist, nämlich beim Abwägen etc. der Analysenprobe. Sagen wir, wir wollten in einem frischen Organ A die Menge eines Elementes X bestimmen und A enthalte ca. 0.1% X. Wir haben ca. 100 g A zur Verfügung, nehmen also 2 Proben von ca. 50 g. Es ist jetzt ganz überflüssig, ja fast unsinnig, diese 50 g etwa auf Zehntel Milligramme genau abwägen zu wollen. Denn wir erhalten aus 50 g A ca. 0.05 g X. Ob wir 0.0500 g oder 0.0501 g haben, kann unsere Wage vielleicht eben noch feststellen. Ob nun die 0.05 g in 50.00 g oder in 50.01 g vorhanden sind, macht einen viel geringeren Fehler aus, als wenn wir 0.0500 oder 0.0501 in einer dieser beiden Substanzmengen hätten. Demnach würde es nur ein Zeichen mangelnden analytischen Verständnisses sein, wollte man die Analysesubstanz exakter als auf einige Milligramme genau abwägen.

Folgende Mineralstoffe können wir im normalen tierischen und pflanzlichen Organismus finden:

Arsen, Brom, Calcium (Cerium), Chlor, Eisen, Fluor, Jod, Kalium, Kupfer, Lithium, Magnesium, Mangan, Natrium, Phosphor, Schwefel, Silicium (Zink).

Von diesen dürften besonders interessieren: K, Na, Fe, Mg, Ca, Cl, S, P, eventuell Mn und Al, diejenigen Elemente, deren Menge wir in einer sogenannten vollständigen Aschenanalyse zu ermitteln pflegen. Die Bestimmung dieser Elemente wird ganz ausführlich beschrieben werden, die der wichtigsten anderen im Anschluß.

Wie bei der qualitativen Analyse kann man einige dieser Elemente, nämlich Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium (eventuell auch Silicium), ferner Chlor, Phosphor und auch Schwefel in einer Probe zusammen bestimmen, während für die anderen Elemente gesonderte Proben erforderlich sind.

Die **Bestimmung von Ca, Mg, K, Na** etc. soll zuerst in einer Glühasche, dann in einer Säuregemischveraschung beschrieben werden, wobei die Vorteile beider Methoden diskutiert werden. Die zur Bestimmung von Ca, Mg, Na, K dienende Probe wird unter den vorher beschriebenen Vorsichtsmaßregeln (gelinde Hitze, Extraktion) verascht respektive nur verkohlt, und die Asche in einem Schälchen – am besten in einer Platinschale – mit Wasser durchfeuchtet und dann mit ca. 10–20 cm³ verdünnter Salzsäure vorsichtig versetzt und sofort mit einem Uhr glase bedeckt. Dann erwärmt man langsam auf einem Wasserbade, bis die gesamte Kohlensäure der Asche ausgetrieben ist. Das Uhr glas wird jetzt mit Wasser (Spritzflasche) in die Schale hinein abgespült, der Inhalt der Schale zur Trockene verdampft und dann noch weiter auf dem Wasserbade erhitzt, bis er staubtrocken ist. Der Rückstand wird mit wenigen Kubikzentimetern

konzentrierter Salzsäure durchfeuchtet, mit einem Glasstabe durchgerührt, etwaige Klümpchen vorsichtig zerdrückt — solange sie feucht sind, niemals wenn sie trocken sind! — und wieder zur Staubtrockene eingedampft. Ist dieser Prozeß noch 2—3mal wiederholt, so wird die Schale bei ca. 120° getrocknet; jetzt ist alle Kieselsäure in der Asche unlöslich geworden. Man nimmt nun den Rückstand mit ca. 10 cm^3 Salzsäure und etwas heißem Wasser auf, filtriert die Lösung durch ein kleines Filter, wäscht Schale und Filter mit heißem Wasser, dem man zuerst einige Tropfen Salzsäure zusetzt, gründlich aus. Will man Alkalien und Erdalkalien bestimmen, so filtriert man zweckmäßig in einen Meßkolben von 250 cm^3 Inhalt, in dem man die Lösung (Filtrat und Waschwasser), wenn sie erkaltet ist, bis zur Marke mit Wasser auffüllt. Will man nur Alkalien oder nur Erdalkalien bestimmen, so filtriert man in ein Becherglas von ca. 500 cm^3 Inhalt.

Der Rückstand besteht aus Kieselsäure und Kohle. Will man beide Bestandteile (zur Umrechnung auf „Reinasche“) bestimmen, so filtriert man durch ein bei 105° im Trockenschranke getrocknetes und gewogenes aschefreies Filter (es ist nur nötig, Gewicht eines Wägegläschens plus trockenem Filter festzustellen), trocknet das Filter im Trichter, bringt es dann samt Inhalt in das (gleiche) Wägegläschen zurück und trocknet dieses bis zur Gewichtskonstanz bei 105°. Die Gewichtszunahme ist gleich Kohle plus Kieselsäure. Durch Verbrennen des Filters in einem gewogenen Tiegel und Glühen — eventuell einige Minuten in der Gebläseflamme — wird die Kohle verbrannt und das Gewicht der Kieselsäure ermittelt. Die Gewichts Differenz entspricht der Kohle. Will man die Kohle nicht bestimmen, sondern nur die Kieselsäure, so braucht man das Filter nicht zu wägen und verbrennt es mit der Kohle plus Kieselsäure direkt, wenn man will, noch feucht, in einem Platintiegel.

Der Teil der salzsauren Lösung, der für die **Bestimmung der Erdalkalien** dienen soll, wird mit Ammoniak so lange neutralisiert, bis eben ein Niederschlag entsteht, dann mit einigen Tropfen Essigsäure sauer gemacht, so daß die Lösung ganz schwach danach riecht, ca. 30 cm^3 einer konzentrierten Ammoniumacetatlösung (dargestellt durch Zerfließenlassen des sehr hygroskopischen kristallisierten Ammoniumacetats an der Luft) zugegeben, vorsichtig aufgeköcht, das ausgefällte Eisen- etc. phosphat abfiltriert und ausgewaschen. Jetzt könnte man im Filtrat den Kalk als Oxalat fällen — aber in essigsaurer Lösung, um nämlich die Bildung von phosphorsaurem Kalk zu vermeiden (oxalsaurer Kalk ist in Essigsäure unlöslich, phosphorsaurer löslich). Diese Methode wird auch in vielen Lehrbüchern beschrieben und oft angewandt. Ich halte es nach meinen Erfahrungen nicht nur für exakter, sondern nach geringer Übung auch für bequemer, erst die Phosphorsäure herauszubringen. Dann geht einem zwar die Bestimmung der Eisen- (Aluminium- etc.) phosphate verloren. Das ist aber gar kein Unglück; denn anfangen kann man damit doch nicht mehr, als seine Analysenresultate zu 100% ergänzen. Als quantitative Bestimmung kommt dieses Verfahren nicht in Betracht.

Ich gehe deshalb so vor, daß ich nach dem Neutralisieren mit Ammoniak soviel Eisenchlorid zugebe (5—10 cm^3 einer 10%igen Lösung), daß alle Phosphorsäure an Eisen gebunden und also jetzt bei Zusatz des Ammoniumacetats als phosphorsaures Eisen ausgefällt wird. Der jetzt bei Fällung mit Ammoniumacetat in schwach essigsaurer Lösung entstehende rotbraune Niederschlag von basisch-essigsauerm und phosphorsaurem Eisen hat die Neigung, sehr leicht wieder in Lösung zu gehen und muß deshalb gleich nach dem Aufkochen und Absitzenlassen filtriert werden. Das macht man am besten so, daß man die überstehende Flüssigkeit durch zwei Filter abgießt und schnell den Niederschlag auf dem Filter mit einer heißen sehr verdünnten Lösung von Ammoniumacetat auswäscht.¹⁾ Die Hauptmasse im Becherglas reinigt man besser durch Umfällen: Der Niederschlag wird mit einigen Tropfen Salzsäure gelöst, mit 100—200 cm^3 Wasser verdünnt, dann mit Ammoniak neutralisiert und mit Ammoniumacetat in schwach essigsaurer Lösung ganz genau wie vorher gefällt. Nach dem Abdekantieren des Waschwassers durch die Filter kann man den Niederschlag noch ein- bis zweimal mit heißer verdünnter Ammoniumacetatlösung auswaschen. Ganz besondere Sorgfalt hat man darauf zu verwenden, daß der Eisen-niederschlag niemals auf dem Filter trocken wird; ist das nämlich geschehen, so läuft er, sobald er wieder mit Wasser in Berührung kommt, durchs Filter wie eine kolloidale Eisenhydroxydlösung. Das Filtrat vom Eisen-niederschlag muß absolut blank sein und darf keine Spur einer rötlichen Farbe zeigen. Übersättigt man jetzt mit Ammoniak, so darf weder ein Niederschlag noch eine Trübung entstehen. Das so ammoniakalisch gemachte Filtrat wird zum Sieden erhitzt und in der Siedehitze unter vorsichtigem Lüften des Uhrglases durch Zusatz einer Ammoniumoxalat-lösung der Kalk als Oxalat gefällt. Da beim Zusatz des Oxalats stets heftiges Schäumen eintritt, darf man das Becherglas vorher höchstens zu zwei Drittel füllen. Man läßt den oxalsauen Kalk 6—10 Stunden absitzen und filtriert. Beim Filtrieren von Niederschlägen, die wie Calciumoxalat (oder Baryumsulfat) die Neigung haben, manchmal durchs Filter zu laufen, kann man sich oft unnütze Arbeit dadurch ersparen, daß man erst die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit, ohne diesen aufzuwirbeln, abfiltriert, jetzt aber, ehe der Niederschlag selbst filtriert wird, das unter dem Trichter stehende Becherglas etc. wechselt. Man vermeidet so, daß, wenn etwas von dem Niederschlag durchlaufen sollte, die ganze vorher klar filtrierte Flüssigkeitsmenge noch einmal filtriert werden muß; man braucht in diesem Falle nur die wenigen Kubikzentimeter, die trübe durchgelaufen sind, noch einmal aufs Filter zu bringen. Den Inhalt des ersten und zweiten Becherglases nachher zu vereinigen, ist eine kleine Mühe. Das Filter mit dem gut ausgewaschenen Calciumoxalat wird am besten in einem Platintiegel verascht, dann im Bunsenbrenner, zuletzt im

¹⁾ Wenn man will, kann man das Filter verbrennen, glühen und die Phosphate von Eisen und Aluminium so bestimmen.

$\frac{1}{2}$ stündiges Glühen mit einem Dreibrenner das Ammoniummagnesiumphosphat in Magnesiumpyrophosphat über (100 Teile $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 21.62 \text{ Mg}$ oder 36.04 MgO).

Mit Vorteil kann man sich hier auch eines Goochtiegels bedienen.¹⁾ Er kann auch zur Filtration anderer nicht zu feiner Niederschläge angewandt werden (siehe z. B. nachher Chlorsilber und Kaliumplatinchlorid) und bietet gegenüber dem gewöhnlichen Filter zwei Vorteile: die Reduktion durch das verbrennende Papier fällt fort, und man kann durch den festen Asbest das Filtrat sehr schnell unter ziemlich starkem Überdruck abpressen (respektive Unterdruck absaugen). Zuerst wird der durchlöchernte Boden des Goochtiegels (vgl. Fig. 501) mit einem feinen dichten Asbestpolster versehen. Der Tiegel wird gesäubert, mit Hilfe des Aufsatzes auf einer Saugflasche befestigt (vgl. Fig. 502) und diese nach Einschaltung einer Waschflasche mit der Wasserstrahlluftpumpe oder dem Vakuum verbunden. In einer Pulverflasche hat man feingeschnittenen, durch Glühen und Auskochen mit Königswasser gereinigten, dann mit Wasser ausgewaschenen Asbest mit destilliertem Wasser aufgeschwemmt. Man schüttelt diese Mischung durch und gießt etwas von dem Asbest in den Tiegel und saugt ab. Je nachdem man die Asbestaufschwemmung längere oder kürzere Zeit nach dem Umschütteln sedimentieren

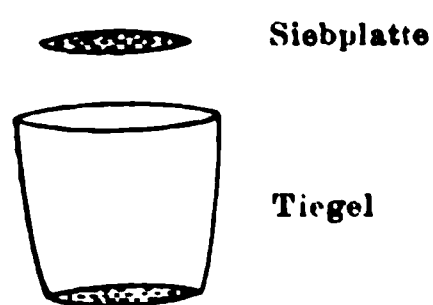


Fig. 501.

läßt, erhält man einen feineren oder gröberen Asbest. Das untere Polster soll aus gröberem Asbest bestehen und gerade so stark sein, daß man, wenn der Tiegel gegen das Licht gehalten wird, und man von der Öffnung hineinblickt, die Löcher des Bodens nicht mehr sieht. Ist

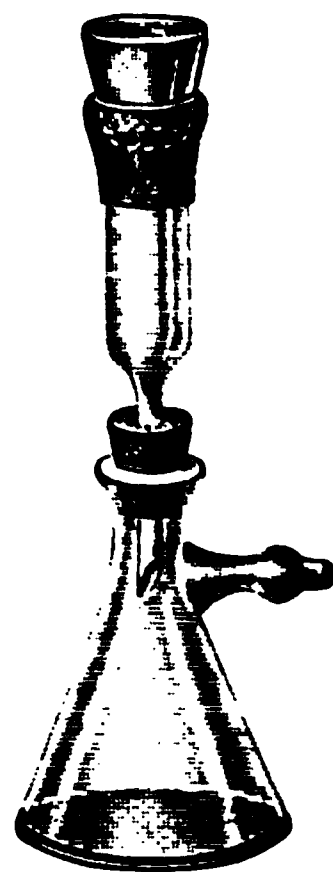


Fig. 502.

das Asbestpolster so hergerichtet, so wird die kleine Siebplatte darauf gelegt und noch etwas feiner Asbest daraufgegeben und jetzt so lange mit Wasser ausgewaschen, bis keine Asbestflöckchen mehr im Filtrat erscheinen, dann wird der Tiegel in einen Untersatz, einem anderen Tiegel aus Porzellan, gesetzt und bei 120° getrocknet und mit Untersatz gewogen. Der Tiegel wird nun wieder auf die Saugflasche gebracht und der Niederschlag abgesaugt und ausgewaschen. Dann kommt der Tiegel wieder in den Untersatz, wird mit diesem getrocknet, geglüht und gewogen. Jetzt — und das ist ein weiterer Vorteil — ist der Tiegel für eine neue Bestimmung fertig. Man kann 3—4 Niederschläge natürlich derselben Art — auf einem Goochtiegel hintereinander sammeln, ohne das Asbestpolster erneuern zu müssen. Das wichtigste bei der Handhabung des Goochtiegels ist, daß man während des Filtrierens und Auswaschens das

¹⁾ Vgl. hierzu auch S. 103 ff.

Asbestpolster nicht aufrührt, sondern immer von der Saugscheibe bedeckt hält. Der Ammoniummagnesiumphosphatniederschlag wird zweckmäßig nach dem Auswaschen noch mit einer 10%igen Ammoniumnitratlösung durchfeuchtet, bevor er getrocknet wird.

Will man das **Mangan** ebenfalls bestimmen¹⁾, so muß schon die Ausfällung des Eisenphosphates etwas anders vorgenommen werden. Man verdünnt die salzsaure, Ferrichlorid enthaltende Lösung auf ca. 500 cm³ und neutralisiert sie in einer Schale kalt mit einer Natriumkarbonatlösung unter stetem Umrühren so lange, bis eben ein Niederschlag entsteht, den man durch Zusatz von Salzsäure gerade wieder auflöst, setzt zu der tief braunroten Flüssigkeit Natriumacetat, kocht schnell auf, läßt den Eisenniederschlag absitzen und filtriert ihn möglichst heiß unter Auswaschen mit siedendem Wasser. Das Filtrat wird in der Kälte wieder mit Natriumkarbonat versetzt, bis eben eine schwache weiße Fällung entsteht, diese durch Essigsäure gerade wieder gelöst und die zum Sieden erhitzte Flüssigkeit mit Bromwasser versetzt. Von dem ausfallenden braunen Niederschlag²⁾, der meist noch etwas Calcium enthält, wird abfiltriert, der Inhalt des Filters soweit als möglich in das alte Becherglas, in dem es gefällt war, hineingespritzt und auch der Rest mit etwas heißer konzentrierter Salzsäure, der man schweflige Säure zugesetzt hat, in dasselbe Becherglas hineingelöst, das man jetzt unter den Trichter stellt. Die so erhaltene Lösung des gesamten Manganniederschlages wird mit einigen Kubikzentimetern Wasserstoffsuperoxyd versetzt, ammoniakalisch gemacht und so lange zum Sieden erhitzt, als noch eine Gasentwicklung stattfindet. Der wieder ausfallende braune Niederschlag wird abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen und durch starkes Glühen im Gebläse in Mn₂O₃ überführt und als solches gewogen: 100 Teile Mn₂O₃ = 72·05 MnO = 93 MnO.

Die vereinigten Filtrate der ersten (Bromwasser-) und der zweiten (H₂O₂-) Fällung dienen nach Ansäuern und Eindampfen zur Entfernung des Broms zur weiteren Analyse (Calcium, Magnesium).

Will man **Aluminium** von Eisen trennen, um auch den Aluminiumgehalt zu ermitteln — das Eisen ist am besten immer nach *Neumann*, siehe später, niemals hier quantitativ zu bestimmen —, so löst man den ausgefällten und gut ausgewaschenen AlFe-Phosphatniederschlag mit Salzsäure vom Filter in eine Porzellanschale, macht die Lösung hier durch Zusatz von reiner Kaliumhydratlösung³⁾ stark alkalisch, kocht, verdünnt mit heißem Wasser und filtriert bald nach dem Absitzen des Niederschlages, der nur Eisen enthalten sollte, während das Aluminium als Aluminat in Lösung gegangen ist. Nochmaliges Umfällen des Eisenniederschlages ist

¹⁾ Nach *Friedheim*, S. 201—202 und 245—247.

²⁾ Dieser Niederschlag kann direkt durch Glühen in Mn₂O₃ übergeführt werden. Eine nochmalige Umfällung, Reinigung ist nicht unbedingt erforderlich, doch gerade bei Analysen von Tier- und Pflanzenteilen deshalb empfehlenswert, weil wir hier meist viel Calcium und wenig Mangan haben.

³⁾ Über dessen Darstellung siehe qualitative Trennung von Eisen und Aluminium.

angebracht. Im Filtrat wird das Aluminium nach Ansäuern der Lösung mit Salzsäure durch Übersättigen mit Ammoniak in der Siedehitze gefällt, filtriert und ausgewaschen, der Niederschlag mit dem Filter verbrannt, geglüht und als Al_2O_3 gewogen. 100 Teile $\text{Al}_2\text{O}_3 = 52.94$ Teile Al.

Der zweite Teil der salzsauren Lösung, der zur **Alkalibestimmung** dienen soll (respektive eine besondere Probe der vorsichtig unter Extrahieren — aber ohne irgend einen Zusatz — veraschten Substanz nach Abscheiden der Kieselsäure etc.) wird mit etwas Eisenchlorid versetzt und zur Trockene verdampft, der Rückstand mit einigen Tropfen Salzsäure und heißem Wasser aufgenommen und, wenn nötig, filtriert. Diese Lösung wird erst mit Bariumchlorid versetzt, so lange noch ein Niederschlag von Baryumsulfat entsteht, dann mit Barytwasser stark alkalisch gemacht, filtriert und der Niederschlag gut ausgewaschen. Im Filtrat wird durch Kochen mit Ammoniak und Ammoniumkarbonat der Rest von Ba, Ca etc. gefällt, vom Niederschlage abfiltriert und dieser mit heißem Wasser ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser werden in einer nicht zu großen Schale auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft, getrocknet und die Ammonsalze vorsichtig abgeraucht (siehe vorher). Hierbei darf nicht zu stark erhitzt werden. In der gleichen Schale wird dann die Fällung mit wenig Ammoniak und Ammonkarbonat wiederholt; meist muß übrigens diese Fällung mit Ammoniak und Ammonkarbonat mehrmals wiederholt werden. Das Filtrat wird jetzt in eine gewogene Platinschale hineinfltriert, auf dem Wasserbade eingedampft und nach dem Trocknen und Abrauchen der Ammonsalze der Rückstand mit einem Tropfen Salzsäure durchfeuchtet, getrocknet, vorsichtig geglüht, bis eben die Chloride zu sintern beginnen, und gewogen.¹⁾ Wir erhalten so das Gewicht des Kalium- und Natriumchlorids. Jetzt gibt es zwei weitere Wege: entweder man verwandelt die Chloride in Sulfate und berechnet dann indirekt den Anteil Kalium und Natrium an der Summe der Alkalien oder man bestimmt das Kalium direkt, was zwar teurer (Platinchlorid!), aber doch wohl exakter ist. Zu diesem Zweck werden die Alkalichloride in einigen Tropfen Salzsäure und heißem Wasser gelöst und jetzt so viel Platinchlorid zugesetzt, wie nötig wäre, um den ganzen Niederschlag in Natriumplatinchlorid zu verwandeln, wenn er **nur** aus Natriumchlorid bestehen würde. Der Sinn dieser Angabe ist folgender: Nur wenn beide Alkalisalze in Platindoppelsalze übergeführt werden, ist die spätere Trennung quantitativ, bleibt aber Kochsalz als solches vorhanden, so fällt dieses auch mit Alkohol aus und erscheint beim Kalium. Wir nehmen deshalb den ungünstigsten Fall, daß nämlich der ganze Niederschlag der Summe der Chloride ganz aus dem

¹⁾ Würde man die Chloride vorher in Sulfate überführen und die Summe der Sulfate bestimmen, so kann man zwar ohne Gefahr stärker glühen, weil die Sulfate viel hitzebeständiger sind, hat aber eine recht umständliche Operation nötig, um die sich zuerst bildenden Alkalibisulfate zu zersetzen (Erhitzen im NH_3 -Strom) und nachher vor der Platinchloridtrennung eine Ausfällung der Schwefelsäure vorzunehmen, ohne einen Überschuß von Baryum in die Lösung bringen zu dürfen.

Bestimmung des Calciums in einer Säuregemischasche.

I. Oxydimetrische Bestimmung des Calciums unter Benutzung der Säuregemischveraschung nach Neumann.

Prinzip. Die Substanz wird durch Säuregemischveraschung zerstört, die Aschenlösung nach dem Übersättigen durch Ammoniak mit Ammonoxalat versetzt und das nach längerem Stehen in der Wärme ausgeschiedene Calciumoxalat mit Kaliumpermanganat titriert.

Erforderliche Lösungen.

1. Etwa $\frac{n}{10}$ - oder (bei geringen Kalkmengen) etwa $\frac{n}{20}$ -Kaliumpermanganatlösung: man löst etwa 3.5 g Kaliumpermanganat (oder die Hälfte) in 1 l Wasser.
2. $\frac{n}{10}$ -Oxalsäurelösung.
3. Reine nitritfreie Salpetersäure. Einige Kubikzentimeter derselben dürfen erwärmt 1—2 Tropfen der Kaliumpermanganatlösung nicht entfärben.

Ausführung der Kalkbestimmung: Die Substanz wird der Säuregemischveraschung unterworfen. Die mit der dreifachen Menge Wasser etwa 10 Minuten gekochte Aschenlösung wird mit Ammoniak übersättigt und nach Zusatz von Ammonoxalat ca. 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei scheidet sich alles Calcium als Oxalat ab. Dann dekantiert man die überstehende Flüssigkeit durch ein kleines, aschefreies Filter von etwa 3 cm Radius ab, indem man so wenig wie möglich von dem Niederschlag auf das Filter bringt und wäscht mit warmem Wasser unter fortgesetztem Dekantieren so lange aus, bis eine Probe des Filtrats nach dem Ansäuern mit nitritfreier Salpetersäure und Erwärmen einen Tropfen der zur Titration verwendeten Permanganatlösung nicht mehr entfärbt. Durch diese Prüfung kann man die völlige Entfernung von Oxalsäure und salpetriger Säure, die von der Veraschung herrührt, erkennen; ihre Anwesenheit würde die Titration mittelst Permanganat beeinflussen. Sodann löst man, indem man den Trichter mit Filter auf den Kolben stellt, der die Hauptmenge des Niederschlages enthält, die kleinen Mengen Calciumoxalat auf dem Filter mit heißer nitritfreier Salpetersäure in den Kolben hinein und wäscht mit heißem Wasser völlig aus. Man hat dann allen Kalk in der salpetersauren Lösung im Kolben und titriert nun, indem man die Lösung auf 70--80° erwärmt, je nach der Kalkmenge mit einer etwa $\frac{n}{10}$ - oder $\frac{n}{20}$ -Permanganatlösung, deren Gehalt man jedesmal durch Titrierung mit 10 cm³ $\frac{n}{10}$ -Oxalsäure kontrolliert bis zur deutlichen, bleibenden Rotfärbung. Es ist hierbei noch zu beachten, daß sich die ersten Tropfen häufig erst nach einiger Zeit entfärben, und es sich empfiehlt, die Flüssigkeitsmengen bei der Titerstellung und bei der Haupttitration annähernd gleich zu nehmen. Genau ebenso kann man das aus einer Glühasche gefällte Calciumoxalat nach Lösen mit Salpetersäure titrieren.

II. Die gravimetrische Bestimmung des Calciums in einer Säuregemischaschenlösung.

Nach *Aron*¹⁾ kann man dieselbe bei Anwesenheit von nicht zu viel Alkali und Abwesenheit von Kieselsäure durch Fällung als Sulfat sehr bequem folgendermaßen vornehmen: Man spült die Aschenlösung in ein Becherglas über und setzt ca. das 3—4fache Volumen 90%igen Alkohols zu, mit dem man zweckmäßig vorher noch den Veraschungskolben ausgespült hat. Dann erhitzt man auf dem Wasserbade, bis sich das CaSO_4 großflockig abscheidet und filtriert am besten durch einen Goochtiiegel ab, wäscht mit ca. 70%igem Alkohol nach, glüht und wägt. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt, abgesehen davon, daß das Entfernen der Phosphorsäure überflüssig ist, darin, daß man größere Genauigkeit bei gleichen Substanzmengen erzielt und nach Eindampfen des Filtrates auf dem Wasserbade das Fällungsmittel wieder entfernen und jetzt jede andere Bestimmung unbehindert darin vornehmen kann (Magnesium, Phosphor, Alkalien).

Ganz besonders ist dieses Verfahren für die Harnanalyse zu empfehlen, wenn man folgendermaßen vorgeht: Man dampft ca. 500 cm^3 Harn auf dem Wasserbade auf ca. 100—150 cm^3 ein, spült sie in einen Veraschungskolben über und fällt hier mit Ammoniak und Ammonoxalat in der Siedehitze. Der Niederschlag enthält bestimmt allen Kalk, vielleicht teilweise als Phosphat, als Oxalat und verunreinigt mit anderen organischen Produkten. Man dekantiert nach 1—2 Stunden von dem Niederschlage die Hauptmenge der Lösung (die ja sicher kalkfrei ist, aber die organischen Substanzen und die störenden Alkalisalze enthält) durch ein kleines Filter ab, befördert — ohne Auswaschen etc. — das Filter mit dem etwa abgefangenen Niederschlage in den Kolben zurück, verascht den Kolbeninhalt mit Säuregemisch, ein Prozeß, der jetzt kaum 20 Minuten dauert, und nimmt die Fällung des Calciums als Sulfat mit Alkohol, wie vorher beschrieben, vor.

Zur **Bestimmung der Alkalien in einer Säuregemischaschenlösung** wird diese (oder z. B. auch das Filtrat einer Calciumsulfatfällung) in einer Platinschale eingedampft, bis sich alles Wasser verflüchtigt hat. Man erhält jetzt eine ölige Flüssigkeit (konzentrierte Schwefelsäure), die man vorsichtig auf einem Asbestdrahtnetze (unter einem sehr gut ziehenden Abzuge!) abraucht. Den trockenen Rest nimmt man mit etwas Wasser und Salzsäure auf, dampft mit Eisenchlorid ein, fällt erst mit Baryumchlorid, solange noch ein Niederschlag entsteht, den Rest der Schwefelsäure aus und dann mit Barythydrat, ganz wie für die Glühaschenlösung beschrieben.

Bestimmung des Eisens in einer Säuregemischaschenlösung nach Neumann.

Prinzip. Die Substanz wird durch die Säuregemischveraschung zerstört. In der Aschenlösung wird ein Niederschlag von Zinkammonium-

¹⁾ *Hans Aron*, Eine einfache Methode zur Bestimmung des Calciums in organischen Substanzen. Biochemische Zeitschr. Bd. IV. S. 268 (1908).

phosphat erzeugt, welcher quantitativ alles Eisen mitfällt. Durch das so abgetrennte Eisenoxyd werden nach dem Lösen in Salzsäure aus Jodkalium äquivalente Mengen Jod frei gemacht, die nach Stärkezusatz mit einer ca. $\frac{n}{250}$ -Thiosulfatlösung gemessen werden; diese wird gegen eine unter Säurezusatz hergestellte, sehr verdünnte Eisenchloridlösung eingestellt.

Erforderliche Lösungen.

1. Eisenchloridlösung, enthaltend 2 mg Fe in 10 cm³. Dieselbe wird hergestellt, indem man genau 20 cm³ der *Freseniusschen* Eisenchloridlösung¹⁾, welche 10 g Fe im Liter enthält und von der Firma Kahlbaum, Berlin bezogen werden kann, in einen Litermeßkolben fließen läßt, mit etwa 2 cm³ konzentrierter Salzsäure (spezifisches Gewicht 1.19) versetzt und dann genau zum Liter auffüllt. Diese Lösung ist lange unverändert haltbar; man verwahrt sie zweckmäßig in einer braunen Flasche.²⁾
2. Etwa $\frac{n}{250}$ -Thiosulfatlösung. Man löst 40 g Natriumsulfat in etwa 1 l Wasser und bewahrt die Lösung ebenfalls in brauner Flasche auf. Für den Gebrauch wird diese Lösung etwa auf das 40fache verdünnt.
3. Stärkelösung. Man löst in $\frac{1}{2}$ l kochenden Wassers 1 g lösliche Stärke (Schering) und kocht noch weitere 10 Minuten.
4. Zinkreagenz. Etwa 25 g Zinksulfat und etwa 100 g Natriumphosphat werden jedes für sich in Wasser gelöst und die Lösung in einem Litermeßkolben vereinigt. Der entstandene Niederschlag von Zinkphosphat wird durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure gerade gelöst und die Lösung sodann zum Liter aufgefüllt.

Alle zur Eisenbestimmung benutzten Reagenzien müssen frei von Eisen sein. Ist das nicht der Fall, so muß man zum mindesten durch einen Blindversuch, d. h. eine Analyse, die man ohne Analysesubstanz nur mit den Reagenzien in den üblichen Mengen durchführt, festzustellen suchen, wieviel Eisen nicht der zu untersuchenden Substanz, sondern den Reagenzien entstammt. Es darf sich hier natürlich nur um sehr geringe Mengen handeln.

Titerstellung der Thiosulfatlösung.

Da die sehr verdünnte Thiosulfatlösung nicht unverändert haltbar ist, so muß sie vor jeder Bestimmung aus der Stammlösung dargestellt

¹⁾ *Fresenius*, Quantitative Analyse. I. 6. Aufl. S. 288. Friedrich Niewey & Sohn. Braunschweig. 1900.

²⁾ Man kann den Titer dieser Eisenchloridlösung kontrollieren, indem man in je ca. 25–50 cm³ der Lösung das Eisen als Ferrihydroxyd in einer Schale durch Sieden mit NH₃ fällt, abfiltriert, mit heißem Wasser auswäscht, trocknet, glüht und als Fe₂O₃ wägt. Man kann sich auch selbst eine Fe Cl₃-Lösung bereiten und einfach deren Eisengehalt auf eben diese Weise ermitteln.

einen Stativring oder das Baboblech, gießt, ohne den Niederschlag aufzurühren, die heiße Flüssigkeit durch ein kleines, aschefreies, anliegendes Filter von 3---4 cm Radius — nicht größer! — und prüft eine kleine Probe des Filtrats mit Salzsäure und Rhodankalium; es darf dabei keine oder nur eine äußerst schwache Rotfärbung eintreten. War die Färbung deutlich rot, so muß man das schon Filtrierte zurückgießen, nochmals auf dem Baboblech erhitzen und wieder prüfen. Der Niederschlag im Rundkolben wird nun etwa dreimal durch Dekantieren mit heißem Wasser ausgewaschen; das letzte Waschwasser darf dann, wenn man etwa 5 cm³ davon mit einigen Kristallen Jodkalium, mit Stärkelösung und einem Tropfen Salzsäure versetzt, keine oder eine nur äußerst schwache Violett-färbung zeigen (Prüfung auf Jod freimachende Substanzen, z. B. salpetrige Säure).

Nunmehr wird der Trichter mit dem Filter auf den Rundkolben, in dem sich noch die Hauptmenge des Niederschlages befindet, gesetzt, das Filter zweimal mit verdünnter heißer Salzsäure gefüllt und dann mit heißem Wasser vielleicht fünfmal ausgewaschen. Eine Probe des letzten Waschwassers darf ebensowenig wie das Filter mit Rhodankalium eine Rotfärbung geben. Jetzt befindet sich das ganze Eisen in salzsaurer Lösung im Kolben. Da aber für die Titration die Flüssigkeit nur schwach sauer sein darf, so wird zunächst mit verdünntem Ammoniak neutralisiert, bis gerade wieder der weiße Zinkniederschlag bestehen bleibt, und dann durch tropfenweises Zugabe von verdünnter Salzsäure gerade wieder völlig klar gelöst. Diese Lösung wird sodann nach dem Abkühlen auf 50–60° erwärmt, ebenso wie es für die 10 cm³ Eisenchloridlösung bei der Titerstellung der Thiosulfatlösung angegeben ist.

Die Berechnung ist äußerst einfach: Denn die Titerstellung vor dem Versuch sagt, wieviel Eisen je 1 cm³ der angewandten Thiosulfatlösung, oder umgekehrt wieviel Kubikzentimeter Thiosulfat 1 mg Fe entsprechen. Man beachte, daß die Urtiterlösung die Eisenlösung, nicht die Thiosulfatlösung ist. Mit ihr vergleicht man eine Eisenlösung von bekanntem und eine von unbekanntem Gehalt, so daß nur ihr „Eisenwert“ interessiert.

Hat man selbst in großen Mengen Substanz, z. B. in 500 cm³ Harn, sehr wenig Eisen, so muß man genau abgemessene 10 cm³ Eisenchloridlösung vor dem Hinzufügen des „Zinkreagenz“ hineingeben, um eine vollständige, der Eisenmenge entsprechende Jodabscheidung zu erhalten. Man zieht in diesem Falle von den Kubikzentimetern Thiosulfatlösung, die bei der Haupttitration verbraucht wurden, die Anzahl Kubikzentimeter Thiosulfatlösung ab, die bei der Titerstellung von 10 cm³ Eisenchloridlösung beansprucht wurden.

Quantitative Bestimmung der sauren Bestandteile.

Die zur Bestimmung des Chlors in einer Glühflasche, ebenso der Schwefelsäure und Phosphorsäure, dienenden Analysenproben werden, wenn man nicht eine Gesamtasche bereitet hat, aus den einleitend dargelegten

salpetersaure Lösung der Chloride so lange mit gemessenen Mengen $\frac{n}{10}$ -AgNO₃-Lösung aus einer Bürette, als noch ein Niederschlag entsteht, läßt dann noch einen Überschuß der Silberlösung zufließen und setzt als Indikator einige Kubikzentimeter einer kaltgesättigten Lösung von Eisenammoniakalaun zu, zu der man soviel Salpetersäure gegeben hat, daß die braune Farbe verschwunden ist. Jetzt titriert man mit einer $\frac{n}{10}$ -Lösung von Rhodan-ammonium oder Rhodankalium. Solange noch Silber in der Lösung ist, wird das Rhodan als Rhodansilber gefällt. Der erste Tropfen überschüssigen Rhodans gibt mit dem in der Lösung vorhandenen Eisensalze eine blutrote Farbe, die man trotz des vorhandenen weißen Niederschlages sehr leicht erkennt, wenn man auf einer schneeweißen Unterlage (Papier- oder Porzellanplatte) titriert; die Färbung muß ca. 5—10 Minuten bestehen bleiben, dann entfärbt sich die Lösung meist wieder; dieser Endpunkt der Titration ist sehr scharf und zeigt an, wann der zugesetzte Überschuß von Silbernitrat durch die Rhodanlösung abgesättigt ist. Die zugegebene Menge Silbernitrat, vermindert um die der verbrauchten Rhodanlösung entsprechende Menge Silbernitrat, war erforderlich, um das gesamte Chlor in Chlorsilber überzuführen.

Des gleichen titrimetrischen Verfahrens bedient sich auch die *Newmannsche* Bestimmung der Salzsäure aus Chloriden bei der Säuregemischveraschung. Das Chlor wird hier in Form von Salzsäure ausgetrieben; man läßt diese Dämpfe über eine Silbernitratlösung von bekanntem Gehalt gehen, die Salzsäure wird quantitativ als Chlorsilber gefällt und nach Entfernung der mitübergegangenen salpetrigen Säure durch Kochen und durch Kaliumpermanganat, sowie nach der Zersetzung des letzteren durch Eisenoxydulsalz das überschüssige Silber mittelst Rhodankalium oder -Ammonium zurücktitriert. Man verwendet ein wässriges Säuregemisch, da bei Anwendung des konzentrierten leicht etwas Chlor als solches entweichen würde.

Erforderliche Lösungen. 1. Wässriges Säuregemisch, bestehend aus gleichen Volumteilen Wasser, konzentrierter Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1.4) und konzentrierter Schwefelsäure.

2. 5%ige Ferroammonsulfatlösung (mit Schwefelsäure bis zur Klärung versetzt).

3. Eisenoxydammoniakalaun (kalt gesättigte Lösung).

4. Silbernitratlösung von bekanntem Gehalt (bei geringem Chlorgehalt benutzt man zweckmäßig eine solche, von der 1 cm³ 0.002 g Na Cl entspricht).

5. Rhodankalium- oder -Ammoniumlösung, gegen die Silberlösung genau eingestellt.

Man benötigt zu dieser Bestimmung folgende Apparatur: In den Tubus einer Retorte von ca. $\frac{1}{2}$ l Inhalt ist ein Tropftrichter luftdicht eingeschliffen. Das möglichst lange Rohr der Retorte verjüngt sich so, daß es leicht durch den Hals eines Kolbens von $\frac{1}{2}$ l Volumen durchgeht. Dieser als Vorlage dienende Kolben liegt in einer Schale, welche zur Kühlung mit Wasser gefüllt wird.

Erforderliche Lösungen.

1. 50%ige Ammonnitratlösung.
2. 10%ige Ammonmolybdatlösung (kalt gelöst und filtriert).
3. $\frac{n}{2}$ -Natronlauge und $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure.
4. 1%ige alkoholische Phenolphthaleinlösung.

Ausführung der Phosphorsäurebestimmung. Die Substanz wird der Säuregemischveraschung unterworfen¹⁾; nur die am Schlusse des Verfahrens oben angegebene Verdünnung mit Wasser sowie das Kochen der Aschenlösung werden für diese Bestimmung zweckentsprechend modifiziert. Bei der Veraschung ist große Sorgfalt darauf zu legen, nicht mehr als 40 cm³ Säuregemisch zu verwenden, da sonst große Schwierigkeiten in der Weiterverarbeitung entstehen. Es ist ja bei der Beschreibung der Veraschung selbst ausführlich dargelegt, wie man einen Überschuß, wenigstens von Schwefelsäure, der hier stören würde, jederzeit vermeiden kann. Unter der Annahme, daß für die Veraschung nicht mehr als 40 cm³ Säuregemisch verwendet wurden, werden ca. 140 cm³ zu dem Veraschungsprodukt hinzugegeben, so daß man etwa 150–160 cm³²⁾ Flüssigkeit hat. Nach dem Zufügen von 50 cm³ Ammonnitrat wird auf etwa 70–80° erhitzt, d. h. bis gerade Blasen aufsteigen; darauf werden 40 cm³ Ammonmolybdat³⁾ hineingegeben. Man schüttelt den entstandenen Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammoniak etwa $\frac{1}{2}$ Minute gründlich durcheinander, wodurch sich derselbe körniger abscheidet, und läßt 15 Minuten in einem Stativringe stehen.

Das Filtrieren und Auswaschen geschieht durch Dekantieren; man verwendet dünnes, am besten aschefreies Filtrierpapier, welches beim späteren Auflösen des Niederschlages in verdünnter Natronlauge leicht zerreißt und sich dann durch die ganze Flüssigkeit verteilt. Die Filter, welche einen Radius von 5–6 cm haben, werden am besten als Faltenfilter benutzt. Vor dem Filtrieren wird das Filter mit eiskaltem Wasser gefüllt, um die Filterporen zusammenzuziehen und so zu verhindern, daß die noch warme Lösung infolge des äußerst feinen Niederschlages nicht ganz klar filtriert. Um bequem zu dekantieren, legt man den auf dem Stativringe oder dem Baboblech befindlichen Kolben etwas höher als das Filter und läßt durch langsames Neigen des Kolbenhalses die klare Flüssigkeit ohne Unterbrechung durch das Filter fließen, indem man den Zufluß nach dem Abfluß reguliert und den Kolbenhals stets nur ganz wenig aus der Horizontalen aufrichtet. Auf diese Weise kann man erreichen, daß nur sehr wenig Niederschlag auf das Filter, welches stets nur bis zu $\frac{2}{3}$ seines Volumens gefüllt wird, ge-

¹⁾ Will man die Untersuchung in rein anorganischer Lösung vornehmen, so fügt man 10 cm³ Säuregemisch hinzu und verdünnt mit Wasser auf etwa 150 cm³.

²⁾ Etwa die Hälfte des Säuregemisches verflüchtigt sich während der Veraschung.

³⁾ 40 cm³ Ammonmolybdat reichen aus für 60 mg P₂O₅. Es ist zweckmäßig, die Substanzmenge so zu wählen, daß sie nicht mehr als 50 mg P₂O₅ enthält, weil man sonst unnötig viel von den Normallösungen gebraucht und die Bestimmungen selbst bei 15 mg P₂O₅ noch sehr zuverlässige Resultate geben.

dünnter Salpetersäure, die ca. 5% Ammoniumnitrat enthält, 2—3 mal nachgewaschen. Dann wird das Becherglas mit dem Niederschlag unter das Filter gestellt und der auf dem Filter gesammelte Niederschlag mit verdünntem Ammoniak in das Becherglas hinein gelöst und das Filter noch mit warmem Ammoniak nachgewaschen. Der hier befindliche Niederschlag wird dadurch ebenfalls in Lösung gebracht und die gesamte, jetzt in diesem Becherglas in Lösung befindliche Phosphorsäure nach eventuellem Abstumpfen eines zu großen Überschusses von Ammoniak mit Salzsäure in der Kälte mit Magnesiamixtur¹⁾ versetzt. Nach Fällung des Niederschlages setzt man noch $\frac{1}{4}$ des Volumens Ammoniak vom spezifischen Gewicht 0.96 hinzu und läßt 24 Stunden in der Kälte stehen. Der jetzt entstehende kristallinische Niederschlag besteht aus Magnesiumammoniumphosphat und ist der gleiche, wie der bei der Magnesiabestimmung gewonnene, er wird ebenso behandelt wie dort beschrieben. 100 Teile $Mg_2P_2O_7$ entsprechen 27.93 Teilen P respektive 63.96 Teilen P_2O_5 .

Zur Bestimmung der Phosphorsäure und des Chlors ist es nur erforderlich, zusammen je eine Asche zu bereiten, die man mit Salpetersäure auszieht; die Lösung wird dann in einen Meßkolben gespült, hier aufgefüllt und geteilt (ebenso wie vorher für Alkalien und Erdalkalien). Man kann schließlich auch die Lösung in drei Teile teilen und in dem dritten nach Abdampfen der HNO_3 und Aufnehmen mit HCl (aber nicht im Platintiegel!) die Schwefelbestimmung ausführen.

Wenn die **Bestimmung der Schwefelsäure** — wie wohl meistens — in einer Glühasche vorgenommen wird, sind bei deren Bereitung nicht nur die schon für Phosphor und Chlor angegebenen Vorsichtsmaßregeln zu beachten, sondern es muß auch einem eventuellen Schwefelgehalt des zum Erhitzen dienenden Leuchtgases Beachtung geschenkt werden. Bei sehr exakten Untersuchungen empfiehlt sich deshalb die Verwendung einer Alkohol(Spiritus-)flamme zum Einäschern. In der in Salzsäure gelösten Aschenprobe wird die Kieselsäure, wie vorher (bei der Ca- etc. Bestimmung) beschrieben, abgeschieden, von dieser und der Kohle etc. abfiltriert und der Rückstand heiß ausgewaschen. Das erhaltene, nicht zu stark salzsaure Filtrat wird zum Sieden erhitzt mit einer ebenfalls siedenden Lösung von Baryumchlorid versetzt und nach dem Abscheiden des Baryumsulfats noch 1—2 Minuten vorsichtig aufgeköcht. Nur so gelingt es, das Baryumsulfat schön großkörnig zu fällen. Durch erneuten Baryumchloridzusatz darf keine Trübung mehr entstehen. Nach 1—2 Stunden wird heiß filtriert (vergleiche das über die Filtration des Calciumoxalats Gesagte!) und Becherglas und Filter mit heißem Wasser, dem man zweckmäßig etwas Salzsäure zusetzt, ausgewaschen. Das Baryumsulfat hat die Neigung, leicht durchs Filter zu gehen, und man tut daher gut, lieber die etwas langsamer filtrierenden,

¹⁾ Die Magnesiamischung wird, wie folgt, dargestellt: 110 g kristallisiertes Magnesiumchlorid und 140 g Ammoniumchlorid werden in 1300 cm³ Wasser gelöst. Nun fügt man 700 g 10%ige Ammoniakflüssigkeit hinzu, mischt, läßt einige Tage stehen und gießt von einem etwa entstehenden Niederschlage ab.

flasche absorbiert worden; also darf man jetzt nur wasserfreie Luft einströmen lassen.

Als Prototyp der anderen Methode sei die Methode von *Fresenius-Classen*, nach *Treadwell* beschrieben.

Handhabung des Apparates (vgl. Fig. 504). Man bringt die abgewogene Substanz in den trockenen Zersetzungskolben, übergießt mit ganz wenig Wasser, um ein Verstäuben der Substanz zu verhüten und leitet einen langsamen, kohlendioxidf freien Luftstrom durch, um etwa vorhandene Spuren von Kohlendioxyd aus dem Zersetzungskolben und den drei Trockenröhren zu verdrängen. Während die Luft durch den Apparat streicht, wägt man die sorgfältig mit einem leinenen Tuch gereinigten Natronkalkröhren, deren rechte Schenkel zu $\frac{1}{3}$ mit Chlorcalcium gefüllt sind. Nun unterbricht man den Luftstrom, verbindet die Natronkalkröhren einerseits mit dem Trocken-

T

Fig. 504.

rohr, andererseits mit dem Schutzrohr und läßt langsam Salzsäure (1:3) aus dem Trichterrohr T zur Substanz fließen, worauf sofort Kohlendioxydentwicklung beginnt. Man reguliert den Zufluß der Säure so, daß 3—4 Blasen pro Sekunde durch das Rohr *a* streichen. Ist alle Säure eingetragen, so erhitzt man ganz langsam zum Sieden und leitet während des gelinden Siedens einen langsamen Luftstrom durch, so aber, daß höchstens 2—3 Blasen pro Sekunde durch das Rohr *a* streichen. Während der ganzen Operation läßt man kaltes Wasser durch die kleine Kühlröhre fließen, wodurch sich der mitgeführte Wasserdampf kondensiert und in den Kolben zurückfließt, anstatt in die Schwefelsäure des Rohrs *a* zu gelangen, die infolgedessen selten erneuert werden muß. Fast alle Kohlensäure wird vom ersten Natronkalkrohr *d* absorbiert, was man an der Erwärmung desselben erkennen kann. Ist alles Kohlendioxyd aus dem Apparat ausgetrieben, so kühlt sich das Rohr *d* rasch ab. Sobald dies geschehen ist, dreht man die Flamme aus und leitet noch 20 Minuten lang in etwas rascherem Tempo Luft hin-

Das **Kupfer** wird entweder elektrolytisch (nach *Classen*) oder durch Fällung mit Schwefelwasserstoff abgeschieden. Die salzsaure Aschenlösung wird nach Abscheiden der Kieselsäure und Abfiltrieren der Kieselsäure, Kohle etc. in einem Becherglase auf ca. 80° erwärmt und nun durch ein Glasrohr in das mit einem Uhrglase bedeckte Becherglas Schwefelwasserstoff in langsamem Strome eingeleitet; das Erhitzen wird während des Einleitens des Gases fortgesetzt. Nach ca. 1/2 Stunde unterbricht man die Operation, läßt den Niederschlag absitzen und filtriert ihn durch ein gut laufendes Filter, indem man an Stelle des üblichen Glasstabes das Gaseinleitungsrohr benutzt. Der Niederschlag wird mit heißem Wasser — zuerst unter Zusatz von etwas Salzsäure — ausgewaschen und mit dem Filter getrocknet. Jetzt wird, wenn viel Schwefelkupfer entstanden ist, der Niederschlag, wie es beim Chlorsilber beschrieben ist, vom Filter entfernt und das Filter für sich verbrannt. Bei kleinen Mengen läßt man Filter und Niederschlag zusammen. Man bedient sich zur Kupferbestimmung eines sogenannten *Roseschen* Tiegels, eines unglasierten Porzellantiegels, dessen Deckel außerdem durchlöchert ist. In diesem Tiegel wird das Filter verbrannt, der Niederschlag eventuell hinzugetan und jetzt das Kupfersulfid im Tiegel mit feingepulvertem Schwefel überstreut, durch die Deckelöffnung mit Hilfe einer Porzellanröhre Wasserstoff vorsichtig in den Tiegel eingeleitet und nach 5—10 Minuten der Tiegel langsam erhitzt. Dieser Prozeß wird unter eventueller neuer Zugabe von Schwefel so lange fortgesetzt, bis der ganze Niederschlag in einen schön kristallinen schwarzen Rückstand (Cuprosulfid) verwandelt ist. Dieser wird gewogen; 100 Teile Cu₂S entsprechen 79.85 Teilen Cu.

Wichtiger als die Bestimmung des Kupfers ist wohl die des **Quecksilbers**. Wie schon bei den qualitativen Proben beschrieben, wird in den zu untersuchenden Substanzen erst mit Hilfe von Kaliumchlorat und Salzsäure die Hauptmenge der organischen Substanzen entfernt und dann das Quecksilber ausgefällt. Im Urin kann man diese Ausfällung direkt vornehmen, ohne erst den organischen Anteil zu zerstören. Nach *Bürgi*¹⁾, der zuletzt die zahlreichen Methoden zusammengestellt und geprüft hat, dürfte sich ungefähr folgendes Vorgehen (nach *Farup*²⁾) am meisten empfehlen: Die nach der Zerstörung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure erhaltene oder der mit etwa 3—4 cm³ konzentrierter Salzsäure angesäuerte Harn wird auf 70—80° erwärmt und mit 5—6 g Zinkstaub 2 Minuten tüchtig geschüttelt. Nach Erkalten und Absitzen des Niederschlages wird die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit durch ein nicht zu dünnes Polster aus Asbest, das auf einem Goochtiegel oder einer sogenannten Filterscheibe³⁾ bereitete wurde, mittelst der Wasserstrahlpumpe abgesaugt. Das Polster soll

¹⁾ *E. Bürgi*, Über die Methoden der Quecksilberbestimmung im Urin. Arch. f. experiment. Path. u. Pharm. Bd. 54. S. 439—459 (1906).

²⁾ *Farup*, Über eine einfache und genaue Methode zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers im Harn. Arch. f. experiment. Path. u. Pharm. Bd. 44. S. 272—277 (1900).

³⁾ Vgl. hierzu S. 103. Fig. 203, 204.

dingungen, das heißt, man nimmt gleiche Substanzmengen, gleiche Mengen Schwefelsäure, gleichartige Gläser mit denselben Zeichnungen vorbereitet und erhitzt auch immer eine gleiche Zeit, eine Reihe von Ätzbildern her; die Schärfe der Bilder ist dann nach *Gabriel*¹⁾ annähernd der Fluormenge proportional. Oder etwas modifiziert: Man sieht zu, mit welcher geringsten Menge von Fluor man unter bestimmten Bedingungen eben noch eine Ätzung erhält und stellt mit abfallenden Mengen der zu untersuchenden Substanz — nach Mischung mit einem indifferenten fluorfreien Material — eine Reihe von Ätzversuchen an. Die geringste Substanzmenge, die gerade noch ein Ätzbild gibt, erlaubt einen Rückschluß auf den Fluorgehalt der Analysensubstanz.

Nach *Jodlbauer*²⁾ empfiehlt sich für die Untersuchung von (völlig kohlefreien!) Zahn- und Knochenaschen die Methode von *Hempel*³⁾, bei der die auf Fluor zu untersuchende Substanz mit feinem Quarz gemischt, dann mit Schwefelsäure aufgeschlossen und die Menge des entstehenden Siliciumtetrafluoridgases analytisch ermittelt wird.

Bei einer quantitativen Bestimmung der sehr geringen Mengen von **Jod** oder **Brom** in den meisten tierischen Organen dürfte es sich empfehlen, diese, wie bei den qualitativen Proben beschrieben, durch Chlorwasser und Ausschütteln mit Chloroform vom Chlor etc. zu trennen und den Jod- oder Bromgehalt kalorimetrisch durch Vergleichung der Färbung des Chloroforms mit einer Reihe von Proben zu schätzen, die unter gleichen Bedingungen mit bekannten Mengen Jod oder Brom dargestellt sind.

So hat zum Beispiel *B. Baumann*⁴⁾ die Bestimmung des Jodgehaltes der Schilddrüsen und anderer tierischer Organe bei seinen grundlegenden Untersuchungen nach diesem Prinzip auf folgende Weise ausgeführt:

Die Substanz wurde unter Zusatz von 2—2.5 g reinem Natriumhydroxyd in einem Silbertiegel vorsichtig erhitzt, bis Verkohlung eintrat und keine brennbaren Gase mehr entwichen, dann nach Zusatz von etwas Salpeter die Kohle verbrannt und die abgekühlte Masse in Wasser gelöst, filtriert, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, mit 10 cm³ Chloroform gut durchgeschüttelt und die Mischung in einen Glaszylinder gebracht. In einen ganz gleichen zweiten Zylinder wurden 10 cm³ Chloroform, 25 cm³ Wasser, 10 cm³ konzentrierte Glaubersalzlösung und einige Tropfen Natriumnitritlösung eingefüllt und so viel einer Jodkaliumlösung, die 1 mg KJ oder 0.1 mg KJ im Liter enthielt, zugesetzt, bis nach Ansäuern und Umschütteln die Intensität der Färbung in beiden Zylindern, die man gegen durchfallendes Licht hielt oder auf eine weiße Unterlage stellte, gleich war.

¹⁾ *S. Gabriel*, Zur Frage nach dem Fluorgehalt der Knochen und der Zähne. Zeitschrift f. analyt. Chem. Bd. 31. S. 522—525 (1892).

²⁾ *Jodlbauer*, Über den Fluorgehalt der Knochen und Zähne. Zeitschr. f. Biologie. Bd. 41. S. 487—492 (1901) u. Bd. 44. S. 259—267 (1903).

³⁾ *Hempel*, Gasanalytische Methoden. 3. Aufl. S. 342 ff.

⁴⁾ *E. Baumann*, Über das normale Vorkommen des Jods im Tierkörper. Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 22. S. 1—15 (1897).

Die wichtigsten stöchiometrischen Berechnungen.¹⁾

Von J. Biehringer, Braunschweig.

Atom- und Molekulargewicht. Die Tatsache, daß jedes Element mit einer bestimmten Gewichtsmenge oder einfachen Vielfachen davon in chemische Verbindungen eintritt, findet ihre Deutung in der Atomtheorie. Unter dem Atomgewicht eines Elements versteht man die kleinste Menge, welche in einem Molekulargewicht seiner sämtlichen Verbindungen vorhanden ist.

Als Einheit diente früher das Atomgewicht des Wasserstoffs; heute bezieht man die Atomgewichte, im Prinzip an jener Einheit festhaltend, aus praktischen Gründen auf das Atomgewicht des Sauerstoffs = 16.000.

Atomgewichte der wichtigeren Elemente (1909).

Ag	Silber	107·88	Mn	Mangan	54·93
Al	Aluminium	27·1	Mo	Molybdän	96·0
As	Arsen	75·0	N	Stickstoff	14·01
Au	Gold	197·2	Na	Natrium	23·00
B	Bor	11·0	Ni	Nickel	58·68
Ba	Baryum	137·37	O	Sauerstoff	16·00
Bi	Wismut	208·0	Os	Osmium	190·9
Br	Brom	79·92	P	Phosphor	31·0
C	Kohlenstoff	12·00	Pb	Blei	207·10
Ca	Calcium	40·09	Pd	Palladium	106·7
Cl	Chlor	35·46	Pt	Platin	195·0
Co	Kobalt	58·97	Ra	Radium	226·4
Cr	Chrom	52·1	S	Schwefel	32·07
Cu	Kupfer	63·57	Sb	Antimon	120·2
F	Fluor	19·0	Se	Selen	79·2
Fe	Eisen	55·85	Si	Silicium	28·3
H	Wasserstoff	1·008	Sn	Zinn	119·0
Hg	Quecksilber	200·0	Sr	Strontium	87·62
J	Jod	126·92	U	Uran	238·5
K	Kalium	39·10	W	Wolfram	184·0
Li	Lithium	7·00	Zn	Zink	65·37
Mg	Magnesium	24·32			

¹⁾ Eine eingehende Begründung und Darlegung der hier kurz vorgetragenen Tatsachen und ihrer Anwendung ist zu finden in des Verf.: „Einführung in die Stöchiometrie oder die Lehre von der quantitativen Zusammensetzung der Körper und ihren mit dieser zusammenhängenden Eigenschaften“ (mit Rechenbeispielen). Braunschweig. Fr. Vieweg & Sohn, 1900.

Nach dem Vorgange von *Berzelius* drücken die Symbole der Elemente¹⁾ zugleich die durch das Atomgewicht dargestellten Gewichtsmengen aus.

Durch Zusammentreten der Atome entstehen die Molekeln der Elemente, soweit diese nicht einatomig sind, und der Verbindungen, die kleinsten für sich existenzfähigen Teilchen, welche die Eigenschaften der Stoffe bedingen, und zugleich auch die kleinsten Teilchen, welche an chemischen Reaktionen sich beteiligen. Das Molekulargewicht einer Verbindung ergibt sich als Summe der Atomgewichte der sie zusammensetzenden Elemente und ihre Molekularformel durch Aneinanderreihung der Symbole der letzteren, gegebenenfalls mit beigesetzten Indizes, z. B. Kohlendioxyd $\text{CO}_2 = 12 + 2 \cdot 16 = 44$ Gewtle.; Bittersalz $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} = 24 \cdot 32 + 32 \cdot 07 + 4 \cdot 16 + 7 \cdot 18 \cdot 016 = 246 \cdot 50$ Gewtle.; Benzoesäure $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2 = 7 \cdot 12 + 6 \cdot 1 \cdot 008 + 2 \cdot 32 = 122 \cdot 05$ Gewtle.

Aus dem Molekulargewicht und den in der Molekel vorhandenen Gewichtsmengen der Elementarbestandteile läßt sich dann die in einem beliebigen Quantum des Stoffs, z. B. in 100 Gewtlen., vorhandene Menge der letzteren mit Hilfe der Regel de tri oder einfacher Proportionen²⁾ ermitteln.

So ergäbe sich z. B. die prozentische Zusammensetzung des Bittersalzes aus den Proportionen:

$$\left. \begin{array}{l} 246 \cdot 50 : 24 \cdot 32 = 100 : x_1; x_1 = 9 \cdot 87\% \text{ Mg} \\ 246 \cdot 50 : 96 \cdot 07 = 100 : x_2; x_2 = 38 \cdot 97\% \text{ SO}_4 \\ 246 \cdot 50 : 126 \cdot 11 = 100 : x_3; x_3 = 51 \cdot 16\% \text{ H}_2\text{O} \end{array} \right\} \text{ Summe } 100 \cdot 00.$$

die prozentische Zusammensetzung der Benzoesäure aus den Proportionen:

$$\left. \begin{array}{l} 122 \cdot 05 : 84 = 100 : x_1; x_1 = 68 \cdot 82\% \text{ C} \\ 122 \cdot 05 : 6 \cdot 05 = 100 : x_2; x_2 = 4 \cdot 96\% \text{ H} \\ 122 \cdot 05 : 32 = 100 : x_3; x_3 = 26 \cdot 21\% \text{ O} \end{array} \right\} \text{ Summe } 99 \cdot 99.$$

In ganz ähnlicher Weise läßt sich berechnen, wieviel von einer Verbindung man anzuwenden hat, um eine bestimmte Menge eines Bestandteils zu erhalten.

Beispiel: Es soll eine Höllensteinlösung hergestellt werden, die in einem Liter 1 g Silber enthält: $\text{AgNO}_3 = 107 \cdot 88 + 14 \cdot 01 + 3 \cdot 16 = 169 \cdot 89$ Gewtle.

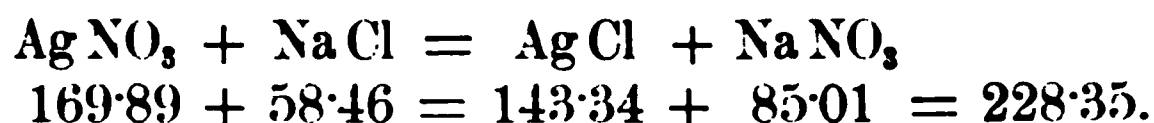
$107 \cdot 88 : 169 \cdot 89 = 1 : x; x = 1 \cdot 575 \text{ g AgNO}_3$, welche in einem Liter zu lösen wären.

Chemische Gleichungen. Die chemischen Reaktionen werden durch Gleichungen versinnlicht, welche dem Gesetze von der Erhaltung der Sub-

¹⁾ Diese Symbole sind international mit Ausnahme desjenigen für Stickstoff, der von den französischen, teilweise auch den italienischen Ghemikern mit „Az“ (von Azote) bezeichnet wird.

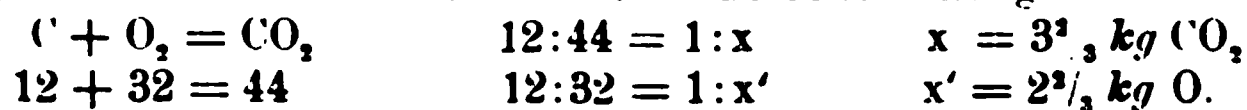
²⁾ Da das Abrunden der Atomgewichte bei wissenschaftlichen Arbeiten unzulässig ist, so empfiehlt es sich, chemische Berechnungen mit Logarithmen auszuführen, wodurch die Unbequemlichkeit des Rechnens mit vielstelligen Zahlen gehoben wird. Viel gebraucht werden die „Logarithmischen Rechentafeln für Chemiker“ von *F. W. Küster*, welche außerdem noch eine Reihe Faktorentabellen enthalten (8. Aufl., 1908). Für chemische Zwecke sind vierstellige Logarithmen völlig ausreichend. Eine derartige Tafel, welche außerordentlich handlich ist, weil sie nur vier Oktavseiten umfaßt, hat *Quincke* herausgegeben [Heidelberg, Gustav Kösters Verlag. Preis 80 Pf. Beigegeben dem Lehrbuch der unorganischen Chemie von *H. Erdmann* (4. Aufl., 1906) und dem „Physikalischen Praktikum“ von *E. Wiedemann* und *H. Ebert* (5. Aufl., 1904)]. Auch der ebenfalls auf den Logarithmen beruhende Rechenschieber leistet sehr gute Dienste, vorausgesetzt, daß er nicht zu klein ist.

stanz entsprechen müssen. Man setzt einerseits die Symbole der miteinander reagierenden Stoffe, durch das Additionszeichen verbunden, nebeneinander, andererseits ebenso diejenigen der entstehenden Stoffe, verbindet beide Gruppen durch das Gleichheitszeichen und sieht zu, ob obigem Gesetz Genüge geleistet ist, ob die Zahl der Atome jedes Elements auf beiden Seiten des Gleichheitszeichens dieselbe ist. Setzt man an Stelle der symbolischen Zeichen die durch sie ausgedrückten Gewichtsmengen, so erhält man eine numerische Gleichung, welche die verhältnismäßigen Gewichtsmengen der aufeinander wirkenden Stoffe und der sich bildenden Produkte angibt und naturgemäß ebenfalls dem Gesetze entspricht:



Diese numerischen Gleichungen geben die Gewichtsmengen an, in denen die betreffenden Stoffe anzuwenden sind und diejenigen der Produkte, die man dabei erhält. Sie bilden aber auch die Grundlage der „stöchiometrischen Rechnungen“. Setzt man ein Glied der Gleichung $= x$, so läßt es sich nach der Regel de tri oder einfachen Proportionen aus den anderen berechnen, wie dies schon *Lavoisier* tat. In ganz ähnlicher Weise kann man für irgend eine beliebige Menge eines Ausgangskörpers die anzuwendende Menge der übrigen Ingredienzien und die Ausbeuten an den Produkten oder für eine bestimmte Menge eines Produkts die anzuwendenden Mengen der Ausgangskörper berechnen. Doch ist für die praktische Ausführung zu berücksichtigen, daß alle Gleichungen nur den idealen Grenzfall darstellen, dem man sich mehr oder weniger nähern kann. Daß von zwei aufeinander reagierenden Stoffen einer im größeren oder geringeren Überschuß anzuwenden ist, damit die Reaktion möglichst zu Ende geführt wird, und daß die Ausbeuten infolge von Nebenreaktionen oder unvollständigen Verlaufs nie, auch im günstigsten Fall, genau „quantitativ“ sind, ist ja bekannt.

Beispiele: Wieviel Kilogramm Kohlendioxyd liefert 1 *kg* Kohlenstoff bei der Verbrennung, und wie viel Sauerstoff ist dazu theoretisch nötig?



Wieviel Kohlenstoff muß verbrannt werden, um 1 *kg* Kohlendioxyd zu erhalten?

$$44:12 = 1:x \quad x = 0.273 \text{ kg C.}$$

Anwendung stöchiometrischer Rechnungen bei der Analyse. Die Scheidung der Bestandteile eines zusammengesetzten Stoffes geschieht entweder, wenn dies angängig ist, durch physikalische Hilfsmittel. Verdampfen, Lösen, oder dadurch, daß man die einzelnen Bestandteile quantitativ in andere chemische Verbindungen von genau bekannter Zusammensetzung überführt, welche eine Trennung von den übrigen auf mechanischem Wege, durch Filtrieren, Vergasen, gestatten und diese zur Wägung oder Messung bringt. Aus den erhaltenen Gewichtsmengen läßt sich dann auf Grund der betreffenden Umsetzungsgleichungen die Menge des aus der ursprünglichen Substanz stammenden Anteils berechnen. Der leichteren Vergleichbarkeit

halber rechnet man diese Bestandteile dann auf ein und dieselbe Menge der ursprünglichen Substanz, und zwar auf 100 Gewtle. um. Sind alle Bestandteile bestimmt, so muß ihre Summe nahezu 100 Gewtle. ergeben gemäß dem Gesetz von der Erhaltung des Stoffes. Kleine Abweichungen sind durch die unvermeidlichen Fehler beim Arbeiten und die größeren oder geringeren Ungenauigkeiten der angewandten Trennungsv erfahren bedingt. Der letztere Umstand muß auch in den Angaben der Analysenergebnisse zum Ausdruck kommen. Es wäre völlig unkritisch, Resultate nach Zehntel- und Hundertstelprozenten anzugeben, wenn sie nach einer Methode gewonnen sind, die etwa nicht einmal in den Einern sicher ist. In der Mehrzahl der Fälle geht die Genauigkeit nicht über Zehntelprozente hinaus. Man macht die Angaben derart, daß die vorletzte Stelle noch sicher, die letzte unsicher ist. Auch die Nullen am Ende dürfen nicht wegbleiben. Die Zahl 1·200 würde z. B. bedeuten, daß der betreffende Wert noch auf Hundertstel sicher ist, die Zahl 1·2 hingegen, daß schon die Zehntel unsicher sind.

Beispiel der Berechnung einer Analyse.

a) Analyse des Bittersalzes: Aus 0·8050 g Salz wurden 0·3651 g pyrophosphorsaures Magnesium, aus 0·7204 g Salz 0·6788 g schwefelsaures Baryum erhalten. Ferner verloren 0·9096 g Salz beim Erhitzen auf 210° bis zu konstantem Gewicht 0·4649 g Kristallwasser.

I. 222·64 ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$): 48·64 (2 Mg) = 0·3651:x; $x = 0·0798$ g Mg.

In Prozenten: $0·8050:0·0798 = 100:x'$; $x' = 9·9\%$ Mg. (theor. 9·87%, s. S. 430).

II. 233·44 (BaSO_4): 96·07 (SO_4) = 0·6788:x; $x = 0·2794$ g SO_4 .

In Prozenten: $0·7204:0·2794 = 100:x'$; $x' = 38·8\%$ SO_4 (theor. 38·97%).

III. $0·9096:0·4649 = 100:x$; $x = 51·1\%$ H_2O (theor. 51·16%).

Summe: $9·9 + 38·8 + 51·1 = 99·8\%$.

b) *Liebig* und *Wöhler* analysierten 1832 die Benzoesäure und erhielten aus 0·523 g Substanz 1·308 g CO_2 und 0·238 g H_2O .

I. Kohlenstoff: 44 (CO_2):12 (C) = 1·308:x; $x = 0·3567$ g C.

In Prozenten: $0·523:0·3567 = 100:x'$; $x' = 68·2\%$ (theor. 68·82%, s. S. 430).

II. Wasserstoff: 18·016 (H_2O):2·016 (2 H) = 0·238:x; $x = 0·0266$ g H.

In Prozenten: $0·523:0·0266 = 100:x'$; $x' = 5·1\%$ H (theor. 4·96%).

Handelt es sich, wie in den angeführten Fällen, um die Analyse von chemischen Verbindungen bekannter Zusammensetzung, so ist eine Prüfung der Analysenergebnisse durch Vergleich mit den aus der Formel zu berechnenden Prozentmengen möglich; im anderen Falle bleibt nur eine Wiederholung der Analyse, wenn angängig, nach einem abgeänderten Verfahren übrig.

Läßt sich ein Bestandteil auf direktem Wege nicht oder nur schwer bestimmen, z. B. der Sauerstoff in organischen Verbindungen, so ermittelt man alle übrigen und berechnet den fehlenden aus der Differenz, wobei selbstverständlich alle Ungenauigkeiten, welche bei der Bestimmung der anderen Bestandteile untergelaufen sind, auf Rechnung des aus der Differenz zu ermittelnden Anteils kommen. Die Fehler hierbei werden im allgemeinen um so größer werden, je zahlreicher die übrigen Bestandteile sind. So würde sich z. B. der Sauerstoffgehalt der Benzoesäure nach der obigen Analyse berechnen zu $100 - (68·2 + 5·1) = 26·7\%$ (theoretisch 26·21%).

Liebig die gewöhnlich dem Ammoniumplatinchlorid $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ analog zusammengesetzten Chloroplatinate, seltener die dem Ammoniumgoldchlorid $(\text{NH}_4)\text{AuCl}_4$ analogen Chloraurate oder andere Doppelsalze. Bestimmt wird auf diese Weise eigentlich das Äquivalentgewicht. Das Molekulargewicht ist bei einwertigen Säuren und Basen diesem gleich, bei mehrwertigen ein einfaches Vielfaches davon. Bei mehrbasischen Säuren sind daher die verschiedenen Salze, die sie mit einer einwertigen Base bilden, und ebenso bei den mehrsäurigen Basen die sämtlichen Salze, die sie mit einer einwertigen Säure geben, zur Ermittlung der Molekularformel heranzuziehen.

Beispiel: Piperidin, aus dessen Analyse sich das Atomverhältnis $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N} = 85.1$ berechnet, bildet mit Salzsäure nur ein einziges Salz. 0.500 g davon gaben nach *Cahours* 0.584 g $\text{AgCl} = 0.145$ g Chlor. Das Molekulargewicht des Salzes muß diejenige Menge sein, welche 1 Atom = 35.46 Gewtle. Chlor enthält; es ergibt sich aus der Proportion $0.145:0.500 = 35.46:x$, woraus $x = 122.4$. Zieht man davon das Molekulargewicht der Salzsäure = 36.47 ab, so bleibt für die Base das Molekulargewicht = 86, so daß also das Atomverhältnis $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$ auch ihre Molekularformel darstellt.

0.3190 Piperidinchloroplatinat gaben nach *Wallach* und *Lehmann* 0.1077 g Platin. Das Molekulargewicht der Verbindung muß nach den obigen Erörterungen diejenige Menge sein, die 1 Atom = 195.0 Gewtle. Pt enthält; es berechnet sich nach der Proportion $0.1077:0.3190 = 195.0:x$, woraus $x = 577.5$. Zieht man davon das Molekulargewicht der Platinchloridchlorwasserstoffsäure $\text{H}_2\text{PtCl}_6 = 409.8$ ab, so bleibt, wie sich aus der Analogie in der Zusammensetzung des Salzes mit dem Platinsalmiak $2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$ ergibt, das Gewicht von 2 Molekeln Basis, entsprechend 2 Molekeln NH_3 , übrig, d. h. der Wert 167.7. Das Molekulargewicht des Piperidins wäre demnach 83.9, die Formel = dem Atomverhältnis $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$.

Ungleich verwickelter und auch unsicherer in ihren Ergebnissen sind die Verfahren, die bei der Molekulargewichtsbestimmung indifferenten Stoffe in Anwendung gebracht werden können. Man sucht dann die Molekularformel dadurch zu ermitteln, daß man einzelne Atome eines Stoffes durch andere Atome von bestimmter Wertigkeit, z. B. H-Atome durch Br-Atome, ersetzt und die Atomverhältnisse der entstehenden Derivate und der Muttersubstanz miteinander vergleicht. Oder man versucht die Molekulargröße durch Synthese oder Spaltung zu bestimmen. Es läßt sich so schließlich eine Molekularformel als die wahrscheinlichste aufstellen. In vielen Fällen begnügt man sich damit bei Stoffen, deren Muttersubstanz der Molekulargröße nach bekannt ist, letztere auch für die Derivate anzunehmen, wenn sie in einfacher Beziehung zum Ausgangskörper stehen.

Die indirekte Art und Weise der Ermittlung des Molekulargewichtes auf chemischem Wege, wobei man von den aus dem Atomverhältnis durch Multiplikation mit ganzen Zahlen abzuleitenden möglichen Formeln eines Stoffes eine nach der anderen durch experimentelle Prüfung ausschließt, bis am Ende eine als die wahrscheinlichste übrig bleibt, ist naturgemäß viel umständlicher als die direkte physikalische Bestimmung, wenn auch erst die Übereinstimmung der auf diesen beiden völlig verschiedenen Wegen erhaltenen Werte die Möglichkeit bot, die einfacheren physikalischen Methoden für die Zwecke der Molekulargewichtsbestimmung zu benutzen.

Ist das Molekulargewicht auf keinem der genannten Wege zu ermitteln, so begnügt man sich, das Atomverhältnis als Formel anzunehmen, wie bei der Stärke u. a., bei einer Anzahl unorganischer Stoffe. Für organische Verbindungen ist hierbei jedoch noch ein Gesetz zu berücksichtigen, welches sich aus der Tatsache ableitet, daß den Elementen bestimmte Wertigkeiten zukommen, daß das Kohlenstoffatom in organischen Verbindungen immer vierwertig auftritt und sich in Ketten aneinander lagert, welche stets eine gerade Zahl freier Valenzen besitzen. Dieses „Gesetz der paaren Atomzahl“ lautet dahin, daß in jeder organischen Verbindung die Summe der ungeradwertigen Elemente eine gerade ist, z. B. Blausäure HCN (2), Dicyan C_2N_2 (2), Phenol $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ (6), Anilin $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ (8), Coniin $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$ (18). Bei hochkomplizierten organischen Stoffen ist dieses Gesetz das einzige Mittel, unter den möglichen Formeln wenigstens eine Anzahl auszuschließen.

Berechnung von Gasvolumen. Das Volum aller Gase ist in sehr hohem, aber gleichem Maße abhängig von dem Druck, der auf ihm lastet, und der herrschenden Temperatur. Bei gleichbleibender Temperatur verhalten sich die Volume einer bestimmten Gasmenge umgekehrt wie die Drucke, unter denen sie steht (Gesetz von *Boyle-Mariotte*); bei gleichbleibendem Druck dehnen sich alle Gase für je 1° Temperaturerhöhung um $\frac{1}{273}$ ihres Volums bei 0° aus (Gesetz von *Gay-Lussac*). Beide Gesetze vereinigt ergeben das *Boyle-Gay-Lussacsche* Gesetz oder die Zustandsgleichung der Gase $v p = v_0 p_0 (1 + \alpha t)^1$, worin v_0 das Volum bei 0° und dem Normaldrucke $p_0 = 760 \text{ mm}$, v das Volum bei dem gemessenen Drucke p , t die herrschende Temperatur und α den Ausdehnungskoeffizienten der Gase ($\frac{1}{273} = 0.00367$) bedeutet. In der Analyse wird diese Gleichung vornehmlich dazu benutzt, ein bei irgend einem Barometerstand und einer Temperatur gemessenes Gasvolum auf normale Bedingungen, d. h. auf 760 mm Druck und 0° umzurechnen, weil das Gewicht der Gase auf diese Bedingungen bezogen ist. Die Gleichung ist dafür nach v_0 aufzulösen.

Beispiel: Wieviel wiegen $25 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$, welche bei 750 mm Druck und 18° über Quecksilber gesammelt wurden?²⁾

$$v_0 = \frac{v p}{p_0 (1 + \alpha t)} = \frac{25 \cdot 750}{760 (1 + 0.00367 \cdot 18)} = 23.15 \text{ cm}^3 \text{ bei } 0^\circ \text{ und } 760 \text{ mm Druck.}$$

Da 1 l CO_2 unter diesen Bedingungen 1.9652 g wiegt, so wiegen $0.02315 \text{ l } 0.04547 \text{ g}$.³⁾

Häufig handelt es sich bei diesen Rechnungen um feuchte, über Wasser aufgefangene und daher mit Wasserdampf gesättigte Gase.³⁾ In

¹⁾ Für Temperaturen unter 0° $v p = v_0 p_0 (1 - \alpha t)$.

²⁾ Diese Rechnungen können sehr vereinfacht werden, wenn man sie logarithmisch durchführt und dabei gleich die logarithmischen Werte für $p/760$ und $(1 + \alpha t)$ einsetzt, wofür Tabellen berechnet sind. Letztere sind abgedruckt in *Landoldt-Börnsteins „Physikalisch-chemischen Tabellen“* (3. Aufl. 1905. S. 17 und 24) und in *R. Biedermanns Chemikerkalender* (Jg. 1909. Beilage S. 53. 57). Die Gewichte von 1 l (Litergewichte) der häufigeren Gase unter normalen Bedingungen sind nachzusehen in *Landoldt-Börnsteins Tabellen* (S. 222) oder dem *Chemikerkalender* (1909. S. 194).

³⁾ Zu Gasen, welche nicht völlig gesättigt sind, bringt man am besten einige Tropfen Wasser, um Sättigung herbeizuführen.

diesem Fall wächst das Volum des Gases um das Volum des aufgenommenen Wasserdampfes, so daß nun beide zusammen dem atmosphärischen Druck das Gleichgewicht halten. Die Menge des aufgenommenen Wasserdampfes und sein Druck steigen mit der Temperatur; jeder Temperatur entspricht ein bestimmter Dampfdruck.¹⁾ Ist der äußere Luftdruck = p , der Druck des trockenen Gases für sich = p_1 , der Druck des Wasserdampfes bei der Beobachtungstemperatur = w , so gilt die Beziehung $p = p_1 + w$, woraus $p_1 = p - w$.

Das *Boyle-Gay-Lussacsche* Gesetz geht dann über in $v(p - w) = v_0 p_0 (1 + \alpha t)$.

Beispiel: Von 19.8 cm^3 Stickstoff, welche bei einem Barometerstand von 754 mm und bei 16.5° über Wasser aufgefangen wurden, soll das Gewicht berechnet werden. Die Spannkraft des Wasserdampfes bei 16.5° beträgt 13.97 (rund 14) mm Hg .

$$v_0 = \frac{v(p - w)}{p_0(1 + \alpha t)} = \frac{19.8(754 - 14)}{760(1 + 0.00367 \cdot 16.5)} = 18.18 \text{ cm}^3 \text{ von } 0^\circ \text{ und } 760 \text{ mm}.$$

Da 1 l Stickstoff unter diesen Bedingungen 1.2542 g wiegt, so wiegen 0.01818 l 0.0228 g .

Fängt man ein Gas über Lösungen auf, so ist der Dampfdruck über diesen kleiner als über reinem Wasser. Dieser Umstand käme beim Auffangen des Stickstoffs über Kalilauge in der Bestimmung organisch gebundenen Stickstoffs nach *Dumas'* Verfahren in Betracht; doch ist die dadurch bedingte Korrektur gegenüber den sonstigen Analysefehlern sehr klein und kann daher meist vernachlässigt werden.

Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

Von J. Biehringer, Braunschweig.

Spezifisches Gewicht der gasförmigen Stoffe. Unter spezifischem Gewicht eines Gases versteht man das Gewicht eines bestimmten Volums, verglichen mit demjenigen des gleichen Volums eines als Einheit gewählten Gases unter denselben Bedingungen des Drucks und der Temperatur.¹⁾ Als Einheitsgas wurde früher die Luft gewählt („Gas- oder Dampfdichte“), später aus theoretischen Gründen nach A. W. Hofmanns Vorschlag der Wasserstoff („Volumgewicht“). Da dieser 14·385mal so leicht ist als Luft, so erhält man aus der Dampfdichte durch Multiplikation mit 14·385 das Volumgewicht. Nach der Avogadroschen Regel stellt das Verhältnis der Volumgewichte zugleich auch dasjenige der Molekulargewichte dar, weil ja in gleichen Raumteilen der Gase unter gleichen Bedingungen gleichviel Molekeln vorhanden sind. Da nun die Wasserstoffmolekel aus zwei Atomen besteht, ihr Molekulargewicht demnach $2 \cdot 1\cdot008 = 2\cdot016$ ist, so erhält man das Molekulargewicht irgend eines Gases durch Multiplikation seines Volumgewichts mit 2·016. Ist z. B. die Dampfdichte des Sauerstoffes (Luft = 1) = 1·10535, so ist sein Volumgewicht = $1\cdot10535 \cdot 14\cdot385 = 15\cdot900$, sein Molekulargewicht = $15\cdot9 \cdot 2\cdot016 = 32$.²⁾ Umgekehrt ergibt sich das Volumgewicht aus dem Molekulargewicht durch Division mit 2·016, die Dampfdichte aus dem Volumgewicht durch Division mit 14·385.

Die Dampfdichte wird nach der bekannten Methode der Luftverdrängung von V. Meyer bestimmt.

¹⁾ Tabellen über die Spannkraft des Wasserdampfes in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur sind zu finden bei Landolt-Börnstein, a. a. O. S. 118, im Chemikerkalender 1909. Beilage S. 98.

²⁾ Neuerdings bezieht man, auch hier im Prinzip an der Wasserstoffeinheit festhaltend, aus praktischen Gründen die Dampfdichte statt auf H = 1, auf O = 32 und gewinnt so den Vorteil, daß Dampfdichte und Molekulargewicht durch dieselbe Zahl ausgedrückt werden. Man erhält diesen Wert, indem man die Gewichte gleicher Volume des zu bestimmenden Gases und des Sauerstoffs vergleicht und letzteres bei der Berechnung = 32 setzt. Wiegt z. B. unter normalen Verhältnissen ein Liter Chlor 3·1666 g und ein Liter Sauerstoff 1·4292 g, so folgt das auf O = 32 berechnete spezifische Gewicht aus der Proportion $1\cdot4292 : 3\cdot1666 = 32 : x$, woraus $x = 70\cdot89$ (Cl₂ -- 70·92). Aus der auf Luft bezogenen Dampfdichte erhält man denselben Wert durch Multiplikation mit dem leicht zu berechnenden Faktor 28·95.

Für stöchiometrische Rechnungen von besonderer Bedeutung ist das Litergewicht und das Grammvolum eines Gases.

Das Litergewicht, d. h. das Gewicht des Liters eines Gases bei 0° und 760 mm Druck, läßt sich berechnen aus der Dampfdichte durch Multiplikation mit 1.2928 g, dem Gewichte eines Liters Luft, oder aus dem Volumgewicht durch Multiplikation mit 0.08987 g, dem Gewicht eines Liters Wasserstoff unter normalen Bedingungen, d. h. bei 0° und 760 mm Druck. Das Litergewicht des Sauerstoffs wäre demnach $1.10535 \cdot 1.2928$ oder $15.9 \cdot 0.08987 = 1.429$ g.

Das Grammvolum oder spezifische Volum, d. h. das Volum des Gramms eines Gases unter normalen Bedingungen, ist der reziproke Wert des Litergewichts. Wiegt z. B. 1 l Sauerstoff 1.429 g, so nimmt 1 g den Raum von $1/1.429 = 0.6998$ l oder 699.8 cm^3 ein.

Handelt es sich darum, das Gewicht eines Liters und das Volum eines Gramms für einen beliebigen Druck und eine beliebige Temperatur zu ermitteln, so berechnet man mit Hilfe des *Boyle-Gay-Lussacschen* Gesetzes das Volum, welches ein Liter des Gases, gemessen bei 0° und 760 mm Druck, unter jenen Bedingungen einnimmt. Da das Gewicht dieses Volums dasselbe ist wie das des ursprünglichen Liters, so erhält man das Gewicht eines Liters des Gases unter den veränderten Bedingungen durch Division des ursprünglichen Litergewichts mit dem neuen Volum.

Beispiel: Wieviel wiegt 1 l Sauerstoff bei 20° und 740 mm Barometerstand? Löst man das *Boyle-Gay-Lussacsche* Gesetz nach v auf, so gilt

$$v = \frac{v_0 p_0 (1 + \alpha t)}{p} = \frac{1 \cdot 760 (1 + 0.00367 \cdot 20)}{740} = 1.102 \text{ l.}$$

Diese 1.102 l wiegen, wie oben berechnet, 1.429 g, 1 l Sauerstoff unter den genannten Bedingungen also $1.429/1.102 = 1.296$ g. Das Volum eines Gramms wäre dann $1/1.296 = 0.7716$ l.

Ist das Grammvolum eines Gases unter normalen Bedingungen = $\frac{1}{\text{Litergewicht}}$, oder nach den obigen Ausführungen = $\frac{1}{\text{Volumgewicht} \cdot 0.08987} = \frac{1}{\frac{\text{Molekulargewicht}}{2.016} \cdot 0.08987} = \frac{2.016}{\text{Molekulargewicht} \cdot 0.08987}$ Liter, so ergibt sich

das Volum des Molekulargewichts in Gramm, der Grammolekel oder des Mols, das Molvolum = $\frac{2.016}{\text{Molekulargewicht} \cdot 0.08987} \times \text{Molekulargewicht}$, wobei

sich der Molekulargewichtswert hebt, also = $\frac{2.016}{0.08987} = 22.44$ Liter, d. h. die

Grammolekel oder das Mol aller luftförmigen Stoffe nimmt unter normalen Umständen den Raum von 22.44 Liter ein. Die Berechnung des Werts für eine Anzahl von Gasen ergibt im Mittel 22.412 Liter. Diese Zahl hat für Überslagsrechnungen den großen Vorteil, daß man sie für jede Molekel der gasförmigen Stoffe in einer Formelgleichung ohne weiteres einsetzen und so alle Zwischenrechnungen ausschalten kann.

Beispiel: Wieviel Liter Kohlensäure von 0° und 760 mm Druck gibt 1 g Kohlenstoff?

Nach der Gleichung $C + O_2 = CO_2$ liefern 12 g C 22.412 l CO_2 , 1 g also $22.412/12 = 1.87$ Liter.

Das spezifische Gewicht der flüssigen Stoffe. Man versteht darunter das Gewicht eines bestimmten Volums, verglichen mit demjenigen eines gleichen Volums Wasser von 4° oder, weil die Volumeinheit, d. h. 1 cm^3 Wasser von 4°, im metrischen Maßsystem die Gewichtseinheit vorstellt, das Gewicht der Volumeinheit der betreffenden Flüssigkeit. Ist z. B. das spezifische Gewicht einer konzentrierten Schwefelsäure = 1.84, so wiegt 1 cm^3 1.84 g, 1 l 1.84 kg.

Das Volum von 1 g, das Gramm- oder spezifische Volum, ist dann der reziproke Wert des vorigen, bei Schwefelsäure also $= 1/1.84 = 0.54 \text{ cm}^3$, von 1 kg = 0.54 l.

Da sich das spezifische Gewicht mit der Temperatur infolge der Ausdehnung der Stoffe ändert, so ist stets die Temperatur anzugeben, bei welcher die Bestimmung ausgeführt wurde: z. B. für Normalbutylalkohol ist d $\frac{20^\circ}{4^\circ} = 0.8099$ (*Brühl*), d. h. sein spezifisches Gewicht bei 20°, bezogen auf Wasser von 4°, ist 0.8099.

Pyknometer. Das spezifische Gewicht wird in der Art bestimmt, daß man das Gewicht eines bekannten Volums ermittelt.

In solchen Fällen, wo es mehr auf rasche Ausführung als auf absolute Genauigkeit ankommt, kann man die Bestimmung des Volums der zu untersuchenden Flüssigkeit umgehen. Man läßt den Inhalt einer bei einer bestimmten Temperatur genau geeichten und bei derselben Temperatur mit der Flüssigkeit gefüllten Pipette in ein tariertes verschließbares Wägegglas auslaufen ¹⁾ und wägt. Das zur Berechnung des spezifischen Gewichts notwendige Gewicht des gleichen Volums Wasser ergibt sich aus dem Inhalt der Pipette und ihrer Kalibrierungstemperatur nach den in Anmerkung ²⁾ auf S. 441 genannten Tabellen. Dies Verfahren läßt sich indessen bloß bei Wasser oder verdünnten wässerigen Lösungen anwenden, weil bei konzentrierten Lösungen und organischen Flüssigkeiten die in der Pipette durch die Benetzung der Wände zurückbleibende Flüssigkeitsmenge eine ganz andere ist, als im ersten Fall. Hier empfiehlt es sich, die Pipette samt dem Inhalt zur Wägung zu bringen. Man bedient sich dazu einer von *W. Ostwald* empfohlenen kleinen Pipette von etwa 1 cm^3 Inhalt mit genügend enger Ausflußspitze, welche man auf einem aus Messingdraht gebogenen Bock wagrecht auf die Wagschale legen kann und erst leer, dann mit Wasser, dann mit der Flüssigkeit gefüllt²⁾ wägt. Die Temperatur läßt sich nur angenähert bestimmen; daher ist die Genauigkeit etwa 1 Promille.

Am genauesten geschieht die Bestimmung des spezifischen Gewichtes von flüssigen Körpern mit Hilfe der Pyknometer (Tariierfläschchen), leichter Glasfläschchen mit eingeschliffenem, kapillar durchbohrtem Stöpsel, der eine Marke trägt (Fig. 505), oder besser Glasfläschchen, in deren Hals ein Thermometer eingeschliffen ist, während seitlich neben diesem ein senkrecht aufsteigendes enges Glasrohr mit Marke und Stöpsel oder aufgeschliffenem Glas-

¹⁾ Vgl. die einleitenden Bemerkungen zum Kapitel Maßanalyse.

²⁾ Infolge der Kapillarität tritt keine Flüssigkeit aus, wenn die Spitze gut getrocknet ist.

hütchen angesetzt ist (Fig. 506). Man wiegt es erst leer (Gewicht g_1). Hierauf füllt man es mit destilliertem Wasser von Zimmertemperatur bis zum Rande, verschließt es, wobei sich das, gegebenenfalls offen zu haltende Kapillarrohr völlig füllt, trocknet es sorgfältig ab, ohne es zu erwärmen und zu drücken, tupft das Wasser im Kapillarrohr mittelst eines zusammenge-
drehten Streifchens Filtrierpapier oder Zigarettenpapier bis zur Marke ab, merkt die Temperatur an und wägt (Gewicht g_2). Man entleert nun das Gefäß, spült es mit Alkohol und reinem, d. h. ohne Rückstand verdunstendem Äther aus, trocknet es durch Aussaugen an der Luftpumpe¹⁾,

füllt es in derselben Weise mit der zu untersuchenden Flüssigkeit, sieht zu, ob die Temperatur dieselbe geblieben ist²⁾, und wägt wieder (Gewicht g_3).

Für nicht zu zähe Flüssigkeiten ist das *Sprengelsche* Pyknometer in



Fig. 505.



Fig. 507.

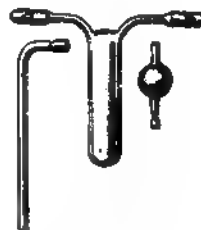


Fig. 508.

der Abänderung von *Ostwald* oder der leichter zu handhabenden Form von *Jahn* ohne und mit Thermometer (Fig. 507 u. 508) sehr geeignet. Ein zylindrisches Gefäß trägt am oberen Ende zwei wagrechte, seitliche, kapillare, glatt abgeschnittene Rohransätze von verschiedener Weite; das weitere hat eine Marke. Auf beide Röhren sind Glashütchen aufgeschliffen; beigegeben ist ferner eine ans weitere Rohr angeschliffene Saugröhre, u. U. auch ein ans engere Rohr beim Füllen anzufügendes Verbindungsstück mit einer Kugel. Mittelst einer an beide Ansätze befestigten Drahtschlinge wird der Apparat an die Wage gehängt. Man wiegt ihn erst leer (Gewicht g_1). Dann füllt man ihn, indem man Saugröhre und Verbindungsstück ansetzt,

¹⁾ Stärkeres Erwärmen ist zu vermeiden, weil beim Erkalten Nachwirkungserscheinungen auftreten, so daß das Glas nicht sofort wieder sein ursprüngliches Volum annimmt.

²⁾ Am einfachsten läßt sich die für den Versuch nötige konstante Temperatur erzielen, wenn man beide Male vor dem Wägen das fast gefüllte Pyknometer in ein Wasserbad von konstanter Temperatur, z. B. 20°, eintaucht, öfters umschüttelt, bis das Thermometer des Apparats seinen Stand nicht mehr ändert, dann auffällt und auf die Marke einstellt. Nach dem Abtrocknen wird gewogen.

über letzteres einen Gummischlauch zieht und an diesem saugt ¹⁾, aus einem Schälchen so weit mit Wasser, bis die engere Kapillare völlig und die weitere teilweise gefüllt ist. Man senkt den Apparat nun nach Abnahme der Ansatzteile in ein Wasserbad von konstanter Temperatur t^0 , bis der Meniskus in der weiteren Kapillare sich nicht mehr verschiebt, während die engere Röhre infolge des größeren kapillaren Widerstands stets völlig gefüllt bleibt, und stellt dann den Meniskus durch Abtupfen mit Filtrierpapier, nötigenfalls durch Zugabe eines Tropfens mittelst eines Glasstabes auf die Marke ein. Nach vorsichtigem Abtrocknen wird gewogen (Gewicht g_2). Das Entleeren geschieht durch Ansetzen des Verbindungsstücks mit dem Gummischlauch und Ausblasen, das Ausspülen und Trocknen, wie früher beschrieben. Dann wird das Pyknometer in genau der gleichen Art mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt und wiederum gewogen (Gewicht g_3). Die Glashütchen sind nur bei leichtflüchtigen Stoffen notwendig.

Ist g_1 das Gewicht des Pyknometers für sich, g_2 nach der Füllung mit Wasser, g_3 nach der Füllung mit der zweiten Flüssigkeit bei der konstanten Temperatur t^0 , so ist das Gewicht des Wassers $w = g_2 - g_1$, der fraglichen Flüssigkeit $m = g_3 - g_1$. Der Quotient m/w gibt dann das Verhältnis der Gewichte gleicher Volume bei der Versuchstemperatur t^0 . Um daraus das spezifische Gewicht der untersuchten Flüssigkeit, d. h. das Gewicht der Volumeinheit zu berechnen, ist erst aus dem gefundenen Wassergewicht der Inhalt des Pyknometers zu ermitteln. 1 cm^3 Wasser von 4^0 wiegt 1 g; mit steigender Temperatur nimmt infolge der Ausdehnung das Gewicht ab. ²⁾ Teilt man das gefundene Wassergewicht w durch das Gewicht von 1 cm^3 Wasser (Q) bei der Versuchstemperatur t^0 , so erhält man den Inhalt des Pyknometers $= w/Q$ und durch Division dieses Werts ins Gewicht der Flüssigkeit m das Gewicht von 1 cm^3 der letzteren oder das spezifische Gewicht bei t^0 , bezogen auf Wasser von 4^0 :

$$d_{\frac{t^0}{4^0}} = \frac{m}{w} \cdot Q.$$

Diese Formel berücksichtigt nicht den Gewichtsverlust, der bei den Wägungen durch den Auftrieb der Luft entsteht und bei der Berechnung des spezifischen Gewichtes die vierte, häufig schon die dritte Dezimale beeinflusst. Es genügt dafür die Dichte der Luft bei Zimmertemperatur und mittlerer Feuchtigkeit als konstant ($\lambda = 0.0012$) anzunehmen. Obige Formel geht dann über in:

$$d_{\frac{t^0}{4^0}} = \frac{m}{w} (Q - \lambda) + \lambda.$$

¹⁾ Die am Verbindungsstück angebrachte Kugel kann, wenn man den Schlauch nach dem Ansaugen zusammenklemmt, als Rezipient dienen.

²⁾ Tabellen über das Gewicht von 1 cm^3 Wasser bei steigender Temperatur, bezogen auf Wasser von 4^0 , finden sich in *Landolt-Börnsteins* Physikalisch-chemischen Tabellen, 3. Aufl., S. 37 (von *Thiesen, Scheel* und *Diesselhorst*), in *Biedermanns* Chemikerkalender für 1909, I, S. 196 (von *Volkmann*), S. 197 (von *Rossetti*).

Beispiel: Ein Pyknometer wog 19.1255 g (g_1), mit Wasser bei 23° gefüllt 34.5915 g (g_2), mit einem bestimmten Öl bei derselben Temperatur gefüllt 33.0745 g (g_3). Es ist dann das Gewicht des Wassers $w = g_2 - g_1 = 15.4660$ g, das Gewicht des Öls $m = g_3 - g_1 = 13.9490$ g, ferner das Gewicht von 1 cm³ Wasser bei 23° = 0.99762 und man hat:

$$d \frac{23^\circ}{4^\circ} = \frac{13.9490}{15.4660} (0.99762 - 0.0012) + 0.0012 = 0.9001.$$

Ohne Berücksichtigung des Auftriebs erhielte man 0.8999, d. h. einen Fehler von 0.22%.

Die *Mohrsche Wage*. Leichter und bequemer, doch mit weniger scharfem, nur auf drei Dezimalen genauem Ergebnis läßt sich die Bestimmung des spezifischen Gewichts auf indirektem Wege mittelst der ursprünglich von *Friedrich Mohr* konstruierten, seitdem mehrfach abgeänderten Senkwage bestimmen. Sie beruht auf dem *Archimedischen* Prinzip, wonach ein in eine Flüssigkeit eingetauchter fester Körper scheinbar soviel an seinem Gewicht verliert, als das Gewicht der von ihm verdrängten Flüssigkeit beträgt. Die Gewichtsverluste, welche ein Körper von bekanntem Gewicht in verschiedenen Flüssigkeiten erleidet, stehen daher im gleichen Verhältnis wie die spezifischen Gewichte; infolgedessen ergibt der Gewichtsverlust in der untersuchten Flüssigkeit, geteilt durch den Gewichtsverlust in Wasser von 4°, das spezifische Gewicht der Flüssigkeit.

Fig. 509.

Die gebräuchlichste Form, welche den Vorzug hat, daß sich abhanden gekommene Teile leicht und ohne weiteres ersetzen lassen, ist die folgende (Fig. 509): Ein mit verstellbarer Bodenschraube versehenes, ausziehbares Gestell trägt auf feiner Schneide einen ungleicharmigen Wagebalken. Der rechte, längere Arm ist durch Kerben, besser durch Zapfen oder Haken in zehn gleiche, von der Achse an gezählte Abschnitte geteilt und trägt am zehnten Teilstrich auf einer prismatischen Schneide einen Haken, woran an einem Platindraht ein dicker, prismatischer *Rumanscher* Senkkörper aus Glas hängt, welcher bei 15° genau 10 g Wasser, also 10 cm³ Wasser von 4° verdrängt. Er wird in ein besonders geformtes, mit Marke versehenes cylindrisches Standgefäß eingesenkt, zu welchem außerdem ein Thermometer gehört.¹⁾ Der linke, kürzere Arm des Wagebalkens trägt ein Gegen-

¹⁾ Die ältere Art der Verlegung des Thermometers in den Senkkörper ist nicht zu empfehlen, weil dadurch die Zerbrechlichkeit des letzteren erhöht und die Ablesung der Temperatur bei dunklen oder undurchsichtigen Flüssigkeiten erschwert oder unmöglich gemacht wird. Außerdem ist das in den Glaskörper eingeschlossene Thermometer weniger empfindlich gegen Temperaturänderungen.

gewicht zur Regelung des Schwerpunkts und daran eine feine Spitze, welche auf einem Gradbogen behufs genauer Ablesung, weniger gut gegen einen festen Pickel spielt. Die Gewichte sind mit Haken versehene oder hakenförmige Laufgewichte meist von dreierlei Art. Die beiden größten, einander gleichen Gewichte A sind 10 g schwer, d. h. gleich dem Gewichte des vom ganz untergetauchten Senkkörper verdrängten Volums Wasser von 4° , so daß also jedes dem Auftrieb das Gleichgewicht hält, wenn es an den Haken am zehnten Teilstrich gebracht wird, wovon man sich durch einen Versuch zu überzeugen hat. Nötigenfalls ist die am Gradbogen spielende Spitze durch Drehen der Fußschraube auf 0 einzustellen, wobei natürlich der Senkkörper die Wandung des Gefäßes nicht berühren darf.¹⁾ Von den zwei andern Gewichten ist eines (B) $= 1\text{ g} = \frac{1}{10} A$, das andre (C) $= 0.1\text{ g} = \frac{1}{100} A$, wozu häufig noch ein drittes D $= 0.01\text{ g} = \frac{1}{1000} A$ kommt.

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichts eines flüssigen Stoffs füllt man diesen ins trockene Standgefäß bis zur Marke ein, bringt ihn auf 15° und taucht den Senkkörper genau ebensoweit und unter denselben Vorichtsmaßregeln ein, wie ins Wasser. Es tritt ein Ausschlag auf, welcher durch Anhängen und Verschieben der drei Laufgewichte A, B, C aufgehoben werden muß. Ist die Flüssigkeit leichter als Wasser, so muß das Gewicht A am Teilstrich 10 entfernt werden. Hängt dann ein Gewicht A am Teilstrich a, also in einer Entfernung $= a/10$ vom Drehpunkt des zweiarmigen Hebels, welchen der Wagebalken vorstellt, das Gewicht B $= \frac{1}{10} A$ am Teilstrich b oder in einer Entfernung von $b/10$, das Gewicht C am Teilstrich c oder in einer Entfernung $= c/10$, so ist nach dem Hebelgesetz Gleichgewicht vorhanden, wenn die Produkte aus Gewicht und Hebelarm gleich sind. Es ist also der Gewichtsverlust des Senkkörpers oder das Gewicht der verdrängten Flüssigkeit

$$G = \frac{a}{10} A + \frac{b}{10} \cdot 0.1 A + \frac{c}{10} \cdot 0.01 A = A (0.1a + 0.01b + 0.001c)$$

und, da das Gewicht des durch den Senkkörper verdrängten Wassers $= A$ ist, das spezifische Gewicht

$$\frac{G}{A} = 0.1a + 0.01b + 0.001c = 0.abc.$$

Schreibt man also die Zahlen der Zapfen, an welchen die 3 Laufgewichte hängen, der Größe der letzteren nach als Dezimalen für die Zehntel, Hundertstel, Tausendstel, so erhält man ohne weiteres das spezifische Gewicht der Flüssigkeit bei 15° . bezogen auf Wasser bei 4° . Tritt z. B. bei der Bestimmung des spezifischen Gewichts eines Weingeistes Gleichgewicht ein, wenn A auf Teilstrich 8, B auf Teilstrich 1, C auf Teilstrich 7, D auf Teilstrich 1 steht, so ist das spezifische Gewicht 0.8171, wobei indessen die letzte Dezimale, wie bereits bemerkt, unsicher ist. Bei Flüssig-

¹⁾ Eine Berührung mit dem Thermometer ist durch die besondere Form des Standgefäßes ausgeschlossen.

keiten, welche schwerer sind als Wasser, ist außerdem ein Gewicht A an Teilstrich 10 zu hängen, und wir erhalten analog den obigen Ausführungen für das spezifische Gewicht den Wert $1 \cdot abc$.

Aräometer: Höchst einfach zu handhabende und darum außerordentlich viel gebrauchte, wenn auch nicht sehr genaue Instrumente zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten sind die Aräometer (Spindeln, Senkwagen). Sie beruhen auf dem Gesetze, daß ein schwimmender Körper in eine Flüssigkeit soweit eintaucht, bis sein Gesamtgewicht dem Gewicht der verdrängten Flüssigkeitsmasse gleich ist: er wird daher um so tiefer einsinken, je kleiner das spezifische Gewicht der Flüssigkeit ist, um so weniger, je höher es ist.

Die Skalenaräometer, welche hier allein in Betracht kommen, sind zylindrische Hohlkörper aus dünnem Glas oder Metall, deren unterer Teil mit kleinen Schrotten oder Quecksilber beschwert ist, so daß sie sich im stabilen Gleichgewicht befinden und stets senkrecht in der Flüssigkeit schwimmen; oben gehen sie in eine dünne, genau zylindrische Röhre aus, worin sich ein Papierstreif mit einer Skala befindet, welche bei den gewöhnlichen „Densimetern“ unmittelbar das spezifische Gewicht (meist in den Grenzen $0.7—2.0$) angibt. Das Instrument ist empfindlicher, d. h. es zeigt kleinere Unterschiede im spezifischen Gewichte an, wenn die Röhre im Vergleich zum Körper dünn ist, weil dann die Teilstriche der Skala weiter auseinanderrücken. Gewöhnlich verteilt man aus diesem Grunde, sowie auch zu dem Zwecke, den Apparat handlicher zu gestalten, die Skala auf mehrere Instrumente, mindestens auf zwei; bei Aräometern für ein geringeres spezifisches Gewicht als dem des Wassers liegt dann der Wasserpunkt (1.000) nahe am untersten, bei Aräometern für höheres spezifisches Gewicht nahe am oberen Ende. Da sich das spezifische Gewicht der Flüssigkeiten mit der Temperatur ändert, so gilt das Aräometer nur für die Temperatur, bei welcher es geeicht ist; diese Temperatur, z. B. 15° , muß auf dem Instrument angemerkt sein.¹⁾ Ferner ist auch anzugeben, ob sich die spezifischen Gewichte bei der Eichtemperatur auf Wasser von derselben Temperatur (z. B. $15^{\circ}/15^{\circ}$) oder auf Wasser von 4° (z. B. $15^{\circ}/4^{\circ}$) beziehen. Im ersteren Fall hätte man, um das wahre spezifische Gewicht zu finden, die schon früher (S. 441) erwähnte Reduktion auf 4° vorzunehmen durch Multiplikation mit dem spezifischen Gewicht des Wassers bei der betreffenden Temperatur. Die im Handel vorkommenden Instrumente, welche fabrikmäßig hergestellt werden, zumal die billigen, sind zum Teil sehr geringwertig und müssen mittelst einer Flüssigkeit, deren spezifisches Gewicht vorher nach einem der früheren Verfahren bestimmt ist, nachgeeicht werden, wenn das nicht schon vorher in einwandsfreier Weise, z. B. durch die Kaiserl. Normal-Eichungskommission in Berlin u. a. geschehen ist.

¹⁾ Öfters ist in dem Körper des Aräometers selbst ein Thermometer eingesetzt, dessen Kugel zugleich zur Beschwerung dient.

Substanz in dem an 100 g fehlenden Gewichte Wassers zu lösen. Für eine 2%ige Kochsalzlösung hätte man demnach 2 g NaCl und 98 g Wasser, für eine 10%ige Sodalösung 10 g wasserfreies kohlensaures Natrium und 90 g Wasser zu nehmen. Ein etwaiger Wassergehalt des zu lösenden Stoffes ist in Abrechnung zu bringen. Soll z. B. obige Sodalösung aus Kristallsoda $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ hergestellt werden, so sind, weil 1 Mol. $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = 286.16$ g 1 Mol. $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 106.0$ g enthält, gemäß der Proportion $106.0 : 286.16 = 10 : x$, woraus $x = 27$ g Kristallsoda anzuwenden, welche aus 10 g Na_2CO_3 und $27 - 10 = 17$ g H_2O bestehen. Zur Lösung dürfen dann nur noch $90 - 17 = 73$ g Wasser verwandt werden.

Liegt bereits eine Lösung von bestimmtem Gehalt vor, welcher gegebenenfalls mit Hilfe des spezifischen Gewichts und der für den gelösten Stoff aufgestellten Tabelle ermittelt sein kann, so handelt es sich häufig darum, diese Lösung auf einen bestimmten anderen Gehalt zu verdünnen, sei es, daß man eine gewisse Menge der konzentrierten Lösung verdünnt, oder, daß man eine gewisse Menge verdünnter Lösung herstellen will. Wir können dafür folgende Formeln ableiten.

Gegeben seien im ersten Falle p Gramm einer Lösung von a Prozent; sie soll auf b Prozent verdünnt werden, wobei man m Gramm Lösung erhalte.

Die Menge des gelösten Stoffes u ist in beiden Lösungen gleich; für sie gelten die Proportionen:

$$100 : a = p : u, \text{ woraus } u = \frac{a p}{100}; \text{ ferner } 100 : b = m : u, \text{ woraus } u = \frac{b m}{100}.$$

Setzt man beide Werte für u einander gleich, und multipliziert man beide Seiten der Gleichung mit 100, so erhält man

$$a p = b m \quad (\text{I})$$

und daraus durch Auflösen nach m den Wert $m = p \cdot \frac{a}{b}$ für die Gewichtsmenge der aus p Gramm konzentrierter Lösung entstehenden verdünnten Lösung. Die zu jener hinzuzufügende Wassermenge w wäre dann:

$$w = m - p = p \frac{a}{b} - p = p \left(\frac{a}{b} - 1 \right) \text{ Gramm (II).}$$

Beispiel: 1 l Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.170 soll durch Zusatz von Wasser in Säure vom spezifischen Gewicht 1.050 umgewandelt werden. Nach der Tabelle von Lunge und Marchlewski¹⁾ enthält erstere (bei 15° 4° bestimmt) 33.46%, letztere 10.17% HCl; ferner wiegt gemäß der Definition des spezifischen Gewichts 1 l der Ausgangssäure 1.170 kg. Die zuzufügende Wassermenge wäre also nach Gleichung II:

$w = 1.17 \left(\frac{33.46}{10.17} - 1 \right) = 2.68$ kg, und man erhielte $1.17 + 2.68 = 3.85$ kg Salzsäure vom spezifischen Gewicht $1.05 = 10.17\%$, oder $3.85/1.05 = 3 \frac{2}{3}$ l.

Ist der zweite oben genannte Fall gegeben, daß eine bestimmte Menge (m) verdünnter Lösung aus der konzentrierteren hergestellt werden

¹⁾ Chemikerkalender für 1909. S. 203.

soll, so wird in Gleichung (I) p zur Unbekannten und man erhält durch Auflösung nach p

$$p = m \cdot \frac{b}{a} \quad (\text{III}).$$

Beispiel: Es sollen 500 g Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.05 aus Säure vom spezifischen Gewicht 1.170 hergestellt werden. Die anzuwendende Menge der letzteren beträgt nach III $p = 500 \cdot \frac{1.05}{1.170} = 450.427$ g, welche mit $500 - 450.427 = 49.573$ g Wasser zu verdünnen wären.

Eine weitere Möglichkeit wäre die, daß man eine Lösung C von bestimmtem Gehalt durch Mischen zweier Lösungen A und B desselben Stoffs, aber von verschiedenem bekanntem Gehalt herzustellen hat. Auch diese Aufgabe kann in der Weise gelöst werden, daß man von einer gewissen Gewichtsmenge der einen Lösung A ausgeht und die zuzufügende Menge der zweiten B ermittelt, oder daß man für eine bestimmte Gewichtsmenge der Mischung C die Mengen der beiden Komponenten A und B ausrechnet.

α) Im ersten Falle wäre für die gegebenen p Gramm der Lösung A mit einem Gehalte von a Prozent die Menge q der Lösung B von b Prozent zu ermitteln, durch die sie in die Lösung C mit einem Gehalt von c Prozent übergeführt wird.

Bezeichnet man die Substanzmenge in p Gramm der Lösung A mit u_1 , in q Gramm die Lösung B mit u_2 , so gilt

$$100:a = p:u_1, \text{ woraus } u_1 = \frac{ap}{100}; \text{ ferner } 100:b = q:u_2, \text{ woraus } u_2 = \frac{bq}{100}.$$

Durch Mischen beider entstehen $p + q$ Gramm der Lösung C von c Prozent, welche u Gramm Substanz enthalten sollen. Diese Gewichtsmenge folgt aus

$$100:c = (p + q):u, \text{ woraus } u = (p + q) \frac{c}{100}.$$

Nun ist offenbar $u_1 + u_2 = u$, und wenn wir für diese die obigen Werte einsetzen und beiderseits mit 100 multiplizieren,

$$ap + bq = (p + q)c, \text{ woraus durch Auflösen nach } q \text{ erhalten wird}$$

$$q = p \cdot \frac{c-a}{b-c} \quad (\text{IV}).$$

Beispiel: Wieviel konzentrierte Schwefelsäure von 95% ist zu 500 g einer 10%igen Säure zu setzen, um eine 20%ige Säure zu erhalten?

Nach Gleichung IV ist $q = 500 \cdot \frac{20-10}{95-20} = 66.6$ g 95%ige Schwefelsäure. Man erhält dann $500 + 66.6 = 566.6$ g 20%iger Säure.

β) Im anderen Falle wären für die gegebene Gewichtsmengen der Lösung C die zu mischenden Mengen p und q der Lösungen A und B zu berechnen. Werden die Prozentgehalte der Lösungen C, A, B wieder mit c, a, b , die in ihnen jeweils vorhandenen Stoffmengen mit u, u_1, u_2 bezeichnet, so erhält man folgende Gleichungen

$$p + q = m \quad (\text{I}),$$

ferner aus der Gleichung $u_1 + u_2 = u$ durch Einsetzen der genau in derselben Weise, wie oben, zu berechnenden Werte

$$ap + bq = cm \text{ (II)}$$

und aus I und II durch Ausrechnen als Wert für

$$p = m \frac{c-b}{a-b} \text{ und für } q = m-p.$$

Beispiel: Es sollen 600 g 20%ige Schwefelsäure durch Mischen von 95- und 10%iger Schwefelsäure dargestellt werden. Zu mischen sind

$$p = 600 \frac{20-10}{95-10} = 70.6 \text{ g } 95\% \text{iger Säure und } 600-70.6 = 529.4 \text{ g } 10\% \text{iger Säure.}$$

Die Probe ergibt, wie auch im ersten Fall, die Richtigkeit der Rechnung.

Die Art und Weise, wie stöchiometrische Rechnungen bei Anwendung von Lösungen durchzuführen sind, möge folgendes Beispiel zeigen:

Beispiel: Es soll berechnet werden, wieviel Liter Natronlauge vom spezifischen Gewicht 1.091 (bei 15°) nötig sind, 1 l Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1.100 (bei 15°) abzusättigen. Aus der Tabelle von *Lunge* und *Isler* ergibt sich der Gehalt einer Schwefelsäure 1.1 (bei 15° 4°) zu 14.35%, aus der Tabelle von *Lunge* derjenige einer Natronlauge 1.091 (bei 15°) zu 8.00%.¹⁾ Die Gewichtsmenge H_2SO_4 , welche in 1 l = 1.1 kg obiger Schwefelsäure vorhanden ist, folgt dann gemäß der Proportion $100:14.35 = 1.1:x$, woraus $x = 0.158 \text{ kg } H_2SO_4$.

Nach der Gleichung $H_2SO_4 + 2 NaOH = Na_2SO_4 + 2 H_2O$ sind für 1 Kilogramm-molekel = 98.09 kg H_2SO_4 zur Absättigung notwendig 2 Kilogramm-molekel = 2 · 40.0 oder 80 kg NaOH, für 0.158 kg deswegen nach der Proportion $98.09:80 = 0.158:x$, woraus $x = 0.129 \text{ kg NaOH}$. Da die Natronlauge 8%ig ist, so ist diese Gewichtsmenge enthalten in $8:100 = 0.129:x'$, woraus $x' = 1.613 \text{ kg}$ oder dem Volumen nach $\frac{1.613}{1.091} = 1.48 \text{ l}$ Natronlauge vom spezifischen Gewicht 1.091.

Das spezifische Gewicht der starren Körper.

Das spezifische Gewicht ist in der Weise zu bestimmen, daß man Gewicht und Volum des betreffenden Stoffes ermittelt und ersteres durch letzteres teilt. Angenähert läßt sich dies ausführen, indem man ein engeres graduiertes Maßgefäß, wozu sich ganz gut ein unten zugeschmolzenes Stück einer Bürette eignet, teilweise mit Wasser füllt, sich den Stand des letzteren anmerkt, den gewogenen festen Körper zugibt und die Volumzunahme des Wassers abliest. Besser ist es, das Volum der verdrängten Flüssigkeit durch Wägen zu bestimmen, wofür man eines der schon früher (S. 440) beschriebenen Pyknometer benutzt. Man wiegt das letztere erst, gefüllt mit Wasser von bestimmter Temperatur (t^0) bis zur Marke, (Gewicht = g_1). Dann bringt man eine abgewogene Menge (m) des festen Stoffes hinein, der selbstverständlich vom Wasser nicht angegriffen werden und vor allem auch keine Luftbläschen zeigen darf; man entfernt sie gegebenenfalls bei teilweise gefülltem Fläschchen durch Umschütteln, Auspumpen, durch Einstellen in einen zu evakuierenden Exsikkator oder, wenn die Substanz es verträgt, durch Kochen. Nach dem Einfüllen des Körpers schließt man das Pyknometer sofort wieder. Dabei wird ein dem Volum der Substanz gleiches Volum Wasser (w) ausfließen. Man sieht zu,

¹⁾ Chemikerkalender für 1909. S. 201. 214.

daß die Temperatur dieselbe geblieben ist und wiegt. Das erhaltene Gewicht (g_2) ist gleich dem Gewicht des mit Wasser gefüllten Pyknometers (g_1) mehr dem Gewicht der Substanz (m), weniger dem Gewicht des verdrängten Wassers (w), also: $g_2 = g_1 + m - w$, daraus $w = g_1 + m - g_2$. Um aus dem Gewicht (w) des verdrängten Wassers das Volum bei 4° zu erfahren, ist es, wie früher (S. 441), durch das Gewicht von 1 cm^3 Wasser bei der Versuchstemperatur t° (Q) zu teilen. Dies Volum Q ist dem Volum des zu untersuchenden Körpers gleich; dividiert man damit in sein Gewicht m , so erhält man das spezifische Gewicht

$$d \frac{t^\circ}{4^\circ} = \frac{m}{w} \cdot Q.$$

Die Beziehung dieses Werts auf den luftleeren Raum ist nicht nötig, weil die Methode an sich nicht scharf genug ist.

Beispiel: Ein Pyknometer wog, mit Wasser von 17° gefüllt, 13.520 g , mit 4.056 g natürlichen körnigen Platins beschickt, 17.316 g . Dann ist das Gewicht des verdrängten Wassers $w = 13.520 + 4.056 - 17.316 = 0.260\text{ g}$ und sein Volum bei $4^\circ = \frac{0.260}{0.99984} = 0.2604$, mithin das spezifische Gewicht $\frac{4.056}{0.2604} = 15.54$.

Wird der starre Körper vom Wasser gelöst, so verwendet man eine gesättigte Lösung des ersteren oder indifferente Flüssigkeiten, wie Benzol, Toluol, Alkohol, Terpentin u. a., deren spezifisches Gewicht bekannt ist, bzw. vorher bestimmt sein muß, und verfährt wie oben. Ist g' das Gewicht des mit der Flüssigkeit gefüllten Pyknometers, g'' sein Gewicht nach dem Einbringen von m Gramm Substanz, so ist, wenn f das Gewicht der von dieser verdrängten Flüssigkeit bezeichnet, genau wie vorhin $g'' = g' + m - f$ mithin $f = g' + m - g''$. Ist weiter d das spezifische Gewicht der Flüssigkeit, bezogen auf Wasser von 4° , d. h. das Gewicht eines Kubikzentimeters, so ist ihr Volum $v = (g' + m - g'')/d$ und das spezifische Gewicht des festen Körpers $= m/v$.

Beispiel: In ein Pyknometer, das, mit Terpentin gefüllt, 15.960 g wog (g'), wurden 2.295 g Chromalaun (m) gegeben, worauf das Pyknometer 17.130 g wog (g''). Das Gewicht des verdrängten Terpentins ist dann $f = 15.960 + 2.295 - 17.130 = 1.125$, sein Volum, wenn das spezifische Gewicht 0.88 ist $= \frac{1.125}{0.88} = 1.278$ und das spezifische Gewicht des Chromalauns $= \frac{2.295}{1.278} = 1.796$.

Die Schwebemethode beruht darauf, daß ein Körper in einer Flüssigkeit, worin er unlöslich ist, schwebt, wenn sein Gewicht demjenigen der verdrängten Flüssigkeitsmenge gleich ist, wenn also Körper und Flüssigkeit in ihrem spezifischen Gewichte übereinstimmen. Man verfährt in der Weise, daß man aus zwei miteinander mischbaren, durchsichtigen Flüssigkeiten, von welchen die eine spezifisch schwerer, die andere spezifisch leichter ist als der zu untersuchende Stoff, durch Probieren ein Gemisch herstellt, worin der als gröbliches, mikrokristallinisches Pulver anzuwendende, von Luftbläschen völlig befreite Stoff eben schweben bleibt, und dann das spezifische Gewicht dieses Gemisches bestimmt. Die Wahl des letzteren richtet sich nach der Löslichkeit des festen Körpers. Man verwendet Methylenjodid ($d\ 15^\circ, 4^\circ = 3.2825$), Acetylentetrabromid

($d_{17.5/4} = 2.9708$), Bromoform ($d = 2.9045$ bei 15°), im Gemisch mit Benzol ($d_{20/4} = 0.8736$), Toluol ($d_{20/4} = 0.8656$), Xylol. Für Stoffe, welche in Wasser unlöslich sind, eignet sich eine konzentrierte wässrige Lösung von Kaliumquecksilberjodid (*Thouletsche Lösung*) mit dem spezifischen Gewicht bis 3.17, von Cadmiumborowolframat (*Kleinsche Lösung*) mit dem spezifischen Gewicht bis 3.28, beide mit Wasser zu verdünnen, endlich eine Lösung von Bariumquecksilberjodid (*Rohrbachsche Lösung*) mit dem spezifischen Gewicht bis 3.588, aber durch Wasser direkt zersetzbar, daher nur mit einer verdünnten Lösung des Salzes zu versetzen.¹⁾

Man übergießt den in einem Stöpselzylinder oder Scheidetrichter befindlichen Stoff mit der Flüssigkeit, z. B. einem Gemisch von Methylenjodid und Benzol, und fügt, wenn er zu Boden sinkt, Methylenjodid, wenn er zur Oberfläche steigt, Benzol erst rascher, dann tropfenweise unter Rühren hinzu, bis der Stoff schwebt, d. h. sich nur noch in geringem Grade nach oben oder unten bewegt. Da Kriställchen durch Einschlüsse, Luftbläschen, Mutterlauge, leichter werden können, und dann eher schweben, so richtet man sein Augenmerk auf die schwersten, also reinsten Teilchen. Eine chemische Reaktion zwischen festem Stoff und Flüssigkeit oder Lösung darf selbstverständlich nicht eintreten. Man bestimmt dann das spezifische Gewicht der Lösung nach einer der früher beschriebenen Arten — entweder einfach in demselben Gefäß mittelst der *Mohrschen Wage* — oder, indem man sie aus dem Scheidetrichter in ein Pyknometer laufen läßt. Ihr spezifisches Gewicht ist demjenigen des festen Stoffs gleich. Das Verfahren hat den Vorzug, sich mit winzigen Mengen, selbst einzelnen Kristallen oder Kristallsplintern ausführen zu lassen, erfordert indessen rasches Arbeiten, weil durch Temperaturschwankungen, Verdampfen das spezifische Gewicht der Lösung geändert wird. Die Grenzen seiner Anwendbarkeit sind dadurch gegeben, daß Stoffe mit einem spezifischen Gewicht über 3.588 nicht untersucht werden können, weil es an entsprechenden Flüssigkeiten mangelt.

¹⁾ Diese Lösungen sind z. B. von den chemischen Fabriken von *E. Merck* in Darmstadt, *Dr. Theodor Schuchardt* in Goerlitz u. a. zu beziehen.

Bestimmung der Löslichkeit.

Von J. Blehringer, Braunschweig.

Die Löslichkeit eines festen, flüssigen oder gasförmigen Stoffes in einem Lösungsmittel hängt ab von der Natur beider Stoffe und von der Temperatur. Gesteigerte Temperatur erhöht bei festen und flüssigen Stoffen gewöhnlich die Löslichkeit, vermindert sie bei Gasen; aber sie ist für jeden Temperaturgrad konstant. Hat eine Flüssigkeit von einem Stoffe so viel aufgenommen, als sie bei der gerade herrschenden Temperatur zu lösen vermag, ist also Gleichgewicht zwischen dem gelösten und dem noch ungelösten Anteil eingetreten, so heißt die Lösung gesättigt. Lösungen, welche weniger von dem betreffenden Stoffe enthalten, heißen ungesättigt, Lösungen, welche mehr von dem Stoff gelöst enthalten, als der betreffenden Temperatur entspricht, übersättigt.

Die Löslichkeit eines Stoffes in einer Flüssigkeit wird auf verschiedene Weise angegeben; je nachdem man vom Lösungsmittel, von dem zu lösenden Stoffe oder von der gebildeten Lösung ausgeht, erhält man dreierlei Definitionen:

1. Sie gibt die Gewichtsmenge Stoff an, die mit 100 g des Lösungsmittels bei t° eine gesättigte Lösung bildet (Löslichkeitsziffer oder -koeffizient).

2. Sie gibt die Gewichtsmenge Lösungsmittel an, die 1 g des Stoffes bei t° zur Lösung braucht.

3. Sie gibt die Menge Stoff an, die sich in 100 g Lösung bei t° befinden, also den Prozentgehalt der letzteren.

Diese verschiedenen Angaben können folgendermaßen ineinander umgerechnet werden. Sind nach der ersten Definition a Gramm Substanz in 100 g Lösungsmittel gelöst, so ergibt sich die Gewichtsmenge l des letzteren, die 1 g Substanz braucht (zweite Definition), aus der Proportion $a : 100 = 1 : l$, woraus $l = 100/a$. Ferner werden beim Lösen von a Gramm Substanz in 100 g Lösungsmittel $100 + a$ Gramm Lösung erhalten. Die Substanzmenge q in 100 g Lösung gemäß der dritten Definition folgt dann aus der Proportion $(100 + a) : a = 100 : q$, woraus $q = \frac{100 \cdot a}{100 + a}$.

Beispiel: 100 Gewtle. Wasser lösen bei 15° 36 Gewtle. NaCl; die Löslichkeitsziffer des Kochsalzes bei 15° ist also 36. Dann löst sich zweitens 1 Gewtl. NaCl in $100/36 = 2.78$ Gewtlen. Wasser. Drittens geben 100 Gewtle. Wasser und 36 Gewtle.

Kochsalz 136 Gewtle. Kochsalzlösung. Die Kochsalzmenge in 100 Gewtlen. Lösung ist dann $q = \frac{100 \cdot 36}{100 + 36} = 26.47\%$.

Ist umgekehrt die Substanzmenge gegeben, welche in 100 Gewtlen. gesättigter Lösung bei t^0 vorhanden ist, so läßt sich die Löslichkeitsziffer daraus in folgender Weise berechnen. 100 g Lösung enthalten u Gramm Substanz und daher $100 - u$ Gramm Lösungsmittel; daraus ergibt sich die Substanzmenge, welche 100 g Lösungsmittel lösen, nach der Proportion $(100 - u) : u = 100 : x$ und $x = \frac{100 \cdot u}{100 - u}$.

Beispiel: Enthalten 100 Gewtle. gesättigter Kochsalzlösung 26.47 Gewtle. Na Cl, so ist die Menge des letzteren, die 100 Gewtle. Wasser lösen, $x = \frac{100 \cdot 26.47}{100 - 26.47} = 36$ Gewtle., wie oben angegeben.

Endlich kann auch noch die Gewichtsmenge des gelösten Stoffes in einem bestimmten Volum, z. B. v Kubikzentimetern einer gesättigten Lösung bei t^0 angegeben werden. Enthalten 100 g Lösung a Gramm Substanz, und ist das spezifische Gewicht der Lösung bei $t^0 = d_t$, so ist das Volum von 100 g $= 100/d_t$ cm^3 . Es gilt dann die Proportion $100/d_t : a = v : x$, woraus $x = v \cdot a \cdot d_t / 100$.

Beispiel: Eine Natronlauge vom spez. Gew. 1.091 enthält 8% Na OH bei 15°. Mithin enthält 1 l dieser Lauge $1000 \cdot 8 \cdot 1.091 / 100 = 87.28$ g Na OH.

Für die Konzentration, d. h. den Gehalt von 100 cm^3 Lösung an gelöster Substanz wird $x = a \cdot d_t$.

Die Konzentration obiger Natronlauge ist also $x = 8 \cdot 1.091 = 8.73$.

Während der Prozentgehalt einer Lösung von der Temperatur unabhängig ist, ändert sich die Konzentration mit letzterer.

Von den Lösungen sind diejenigen der Gase und festen Stoffe in Flüssigkeiten am wichtigsten.

I. Lösungen von Gasen in Flüssigkeiten. Das Absorptionsvermögen der Flüssigkeiten für Gase hängt ab von der Natur beider Stoffe, der Temperatur und dem Drucke, welcher auf dem Gase lastet, ist aber für eine bestimmte Temperatur und einen bestimmten Druck konstant, vorausgesetzt, daß keine chemische Einwirkung stattfindet. Mit steigender Temperatur nimmt die Absorptionsfähigkeit im allgemeinen ab. Für die Abhängigkeit der Absorption vom Drucke gilt das bekannte, von *W. Henry* aufgestellte, einfache Gesetz: das von einer bestimmten Flüssigkeitsmenge bei der Temperatur t^0 gelöste Volum eines Gases ist bei jedem Druck nahezu dasselbe. 1 l Wasser löst bei 15° stets 1 l CO_2 , gleichgültig unter welchem Druck diese steht. Da nach dem Gesetze von *Boyle-Mariotte* die in einem bestimmten Volum vorhandene Gewichtsmenge des Gases proportional dem Drucke wächst, bei doppeltem Druck z. B. doppelt so groß ist, so ergibt sich hieraus eine zweite Fassung des Gesetzes: Die von einem gewissen Flüssigkeitsquantum absorbierte Gewichtsmenge eines Gases ändert sich bei einer gegebenen Temperatur proportional dem Drucke. Das Gesetz gilt besonders für die schwer löslichen Gase, für die leichter löslichen bei nicht zu hohen Drucken; es gilt nicht in solchen Fällen, wo chemische Reaktionen eintreten.

Aus einem Gasgemisch wird von jedem Gemengteil soviel absorbiert, als seiner Löslichkeit und seinem Teil- oder Partialdruck entspricht, d. h. demjenigen Druck, den es ausüben würde, wenn es allein in der gleichen

an seinem, dem Kupferrohr zugewandten oberen Ende ebenfalls einen Dreiwegehahn, am anderen, unteren Ende einen gewöhnlichen Glashahn besitzt. Es wird völlig mit gasfreiem Wasser¹⁾ u. dgl. gefüllt und kann in einen Thermostaten²⁾ eingehängt werden. Man verbindet nun die Längsbohrung des Dreiwegehahns am Absorptionsgefäß mit dem Gasbehälter, verdrängt zuerst durch geeignete Stellung beider Dreiwegehähne die Luft

Fig. 510.

aus dem Kapillarrohr, schließt den Dreiwegehahn am Absorptionsgefäß und stellt den anderen so, daß das Gas ins Meßrohr tritt, in das man

¹⁾ Um völlig luftfreies Wasser herzustellen, füllt man nach *Ostwald* destilliertes Wasser in einen oben zugeschmolzenen Fraktionierkolben, verbindet diesen durch einen starkwandigen Gummischlauch, über den ein Schraubenquetschhahn geschoben ist, mit einem Rückflußkühler und letzteren mit der Wasserluftpumpe. Man kocht nun das Wasser unter vermindertem Druck aus, bis beim Schütteln das den gasfreien Flüssigkeiten eigentümliche, metallische Klappern auftritt, und schließt den Quetschhahn. Dann verbindet man die Abflußröhre des Kolbens mit dem oben genannten Absorptionsgefäß, evakuiert dies möglichst vollständig, öffnet dann den Quetschhahn und läßt das Wasser durch Höherstellen oder schwaches Erwärmen des Kolbens übertreten, bis das Gefäß völlig gefüllt ist, worauf man den Hahn des letzteren schließt.

²⁾ Thermostaten sind bekanntlich Einrichtungen zur Erzielung einer konstanten Temperatur.

der Temperatur, wieder bei anderen, so bei Kalisalpeter, in größerer Progression. Sehr anschaulich werden diese Verhältnisse durch die graphische Darstellung, indem man in ein Koordinatennetz als Abszissen die Temperaturen, als Ordinaten die in 100 g Lösungsmittel gelösten Stoffmengen einträgt und die erhaltenen Punkte durch eine Kurve (Löslichkeitskurve) verbindet. Bei gewissen kristallwasserhaltigen Salzen beobachtet man mit steigender Temperatur eine plötzliche Änderung der Löslichkeit, so am Glaubersalz bei 33°; die entsprechende Löslichkeitskurve zeigt bei diesem Punkt einen Knick, eine plötzliche Richtungsänderung. Es rührt dies davon her, daß bei 32° das Glaubersalz $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ in wasserfreies Na_2SO_4 und $10\text{H}_2\text{O}$ zerfällt. Bis 32° ist daher die Lösung im Gleichgewicht mit dem Salz $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, während oberhalb dieser Temperatur sich das Gleichgewicht zwischen der Lösung und dem wasserfreien Salz einstellen muß, dem eine andere Löslichkeitskurve entspricht. In seltenen Fällen nimmt die Löslichkeit mit steigender Temperatur ständig ab, so bei den Kalk- und Zinksalzen einer Anzahl organischer Säuren, bei Calciumsulfat, Calciumhydroxyd u. a.

Lösungen, welche für eine bestimmte Temperatur gesättigt sind, werden in der Weise hergestellt, daß man entweder den festen Stoff mit einer zu seiner Lösung ungenügenden Menge des Lösungsmittels auf eine höhere Temperatur erhitzt und dann die Lösung auf die gewünschte Temperatur abkühlen läßt, oder daß man beide Stoffe miteinander bei der betreffenden Temperatur andauernd schüttelt. Die Lösungen sind beidemal gesättigt, das Gleichgewicht also eingetreten, wenn sich ihr Gehalt innerhalb eines größeren Zwischenraums nicht mehr ändert. Doch ist dieser Punkt nicht immer leicht zu erreichen. Hat man vorher erhitzt, so kann eine übersättigte Lösung bestehen bleiben, welche demnach mehr von dem festen Stoff enthält, als der normalen Sättigung entspricht, und bei Gegenwart des Bodenkörpers (d. h. des ungelösten Rückstandes) erst allmählich in den letzteren Zustand übergeht. Man erhält also leicht zu hohe Werte. Arbeitet man andererseits bei gewöhnlicher Temperatur, so kann bei schwer löslichen Stoffen die Sättigung erst nach stunden-, ja tagelangem Schütteln eintreten, wodurch leicht zu niedrige Werte erhalten werden. Daraus erklären sich die einander oft widersprechenden Angaben über die Löslichkeit gewisser Stoffe bei gleicher Temperatur.

Da die Lösung nur an der Berührungsfläche zwischen dem festen Stoff und der Flüssigkeit stattfindet, so ist für eine Vergrößerung jener durch möglichst feine Verteilung des festen Stoffes Sorge zu tragen. Dabei werden die kleinsten Teilchen, welche im Verhältnis zu ihrer Masse die größte Oberfläche haben, zuerst gelöst, während die gröberen übrig bleiben. Es empfiehlt sich daher gegen Schluß des Versuches nochmals fein gepulverte Substanz zuzugeben, um die Sättigung zu beschleunigen. Ferner ist die Mischung fortwährend tüchtig durchzurühren, um einer örtlichen Sättigung vorzubeugen.

Die Bestimmung der Löslichkeit wird gewöhnlich nach der von V. Meyer 1875 gegebenen Vorschrift in folgender Weise ausgeführt: Eine nicht zu

keit stunden- bis tagelang mit dem Lösungsmittel schütteln oder mittelst eines mechanisch zu treibenden Rührers zusammenrühren. Der Versuch muß, um während der längern Zeit, die er in Anspruch nimmt, die Temperatur konstant zu halten, in einem Thermostaten vorgenommen werden. Eine einfache Schüttelvorrichtung ist von A. A. Noyes angegeben worden. Er bringt im Thermostaten eine Messingwelle an, an welcher die zu schüttelnden Flaschen in wagrechter Lage mit Hilfe von Messingbändern befestigt werden. Sie trägt an einem Ende eine Riemenscheibe, während eine zweite, kleinere Riemenscheibe am Rande des Thermostaten angebracht ist. Die letztere wird durch einen kleinen Motor angetrieben und überträgt die Bewegung mittelst eines Gummiriemens auf die größere Riemenscheibe und damit auf die Welle mit den Flaschen. Die Flaschen werden mit dem Lösungsmittel und einem ziemlich großen Überschuß der zu lösenden Substanz beschickt, durch Gummistopfen verschlossen, am besten noch mit Gummikappe versehen und dann je nach der Löslichkeit des Stoffes und der eingehaltenen Temperatur ein bis mehrere Stunden geschüttelt. Man nimmt dann eine Probe heraus, bestimmt in der oben beschriebenen Weise die gelöste Menge und wiederholt die Probe nach etwa einer Stunde, um zu sehen, ob der Gehalt der Lösung konstant bleibt, also die Sättigung erreicht ist. Bei dem Modell des Ostwaldschen Instituts (Fig. 511) ist die rotierende Welle mit Rührflügeln und Haltern für Kolben, Probierröhren u. dgl. versehen, während auf dem Messingdrahtboden Gefäße an Haltern mit schwerem Fuß in den Thermostaten eingestellt werden können. Der mit Filz umgebene Kasten wird von unten geheizt; das am Boden liegende Schlangenrohr dient, wenn nötig, zum Durchleiten von Kühlwasser. Alle Teile und Einsätze lassen sich verstellen und gegebenenfalls entfernen.¹⁾

Bei allen Löslichkeitsbestimmungen ist nicht nur darauf zu achten, daß die verwendeten Substanzen ganz rein sind, sondern es ist auch das Material des Gefäßes, in dem die Bestimmung vorgenommen werden soll, zu berücksichtigen. Glas gibt z. B. mehr oder weniger leicht Alkali ab. (Vgl. hierzu die Bemerkungen im ersten Kapitel, S. 3 ff. und S. 463). Gut verschließbare Silberrohre leisten in vielen Fällen sehr gute Dienste.

¹⁾ Weitere Schüttelapparate sowie Methoden zur Bestimmung der Löslichkeit bei höherer Temperatur, der Löslichkeit sehr leicht löslicher Stoffe oder solcher Stoffe, deren Löslichkeit mit der Temperatur abnimmt, finden sich z. B. zusammengestellt bei Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Substanzen. 2. Aufl. (Berlin 1909, J. Springer.) S. 124 ff.

Maßanalyse.

Von **J. Blehringer**, Braunschweig.

Bei der Gewichtsanalyse werden die einzelnen Bestandteile des zu untersuchenden Stoffes auf physikalischem Wege oder mittelst geeigneter Reagenzien von einander so vollständig als möglich geschieden und nach geeigneter Behandlung gewogen. In der Maßanalyse hingegen wird ihre Bestimmung mittelst Reagenzienlösungen von genau bekanntem Gehalte ausgeführt, von welchen man zur Lösung des zu bestimmenden Stoffes gerade so viel zufügt, als zur Vollendung der Reaktion nötig ist. Aus dem Volum der verbrauchten Reagenzlösung berechnet man auf Grund der Umsetzungsgleichungen die Menge des in Reaktion getretenen Stoffes. Damit sind aber zugleich auch die Grenzen der Maßanalyse gegeben, insofern sie nur bei solchen Reaktionen zu verwenden ist, deren Endpunkt genau festgestellt werden kann, sei es unmittelbar, wie durch das Stehenbleiben der roten Farbe bei Oxydationen mit Permanganatlösung, sei es durch Zusatz eines dritten Stoffes, welcher zu den beiden aufeinander wirkenden Stoffen sich verschieden verhält, oder nur mit einem der beiden reagiert und so das Ende der Reaktion „anzeigt“ (Indikator). Die Maßanalyse ist viel einfacher und rascher auszuführen als die Gewichtsanalyse und gewährt außerdem den Vorteil, daß eine größere Zahl von Bestimmungen unter ganz denselben Bedingungen gemacht werden kann.¹⁾

Die Meßgefäße und ihre Prüfung. Die zur Maßanalyse verwandten, fabrikmäßig angefertigten Meßgerätschaften, besonders die billigen Sorten, müssen, wenn dies nicht schon vorher in durchaus einwandsfreier Weise geschehen ist, einer Nachprüfung unterzogen werden.²⁾ Sie sind entweder auf Einguß graduirt, d. h. sie fassen soviel, als die Aufschrift angibt (Meßkolben, Meßzylinder); oder sie sind auf Ausguß geeicht, d. h. sie lassen

¹⁾ Die zur Erläuterung der Methoden eingefügten Beispiele sind Bestimmungen entnommen, welche im chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig ausgeführt wurden.

²⁾ Die Eichung von Meßgeräten für maßanalytische Zwecke ist durch Erlaß der Kaiserl. Normal-Eichungskommission gesetzlich geregelt (vgl. Zeitschrift für angewandte Chemie. 6. Jg. 1893. S. 551; 12. Jg. 1899. S. 1102; 16. Jg. 1903. S. 953, 977, 1004, 1061). Geeichte Meßgefäße werden von allen größeren Fabrikationsgeschäften chemischer Geräte hergestellt und durch die genannte Behörde geprüft.

genau so viel ausfließen, als die Aufschrift angibt, so daß also ein Teil der Flüssigkeit infolge der Benetzung im Gefäß zurückbleibt (Pipette, Bürette).

Das Eichn irgend welcher Gefäße geschieht stets in der Weise, daß man sie erst leer wiegt, dann gefüllt mit einer Flüssigkeit, am besten derselben Art, für die das Gefäß später benutzt werden soll, und aus dem Gewicht der Flüssigkeit den Inhalt des Gefäßes berechnet. Als Einheit ist der metrische Liter, d. h. der Raum, den 1 kg Wasser von 4°, im luftleeren Raum gewogen, einnimmt, festgesetzt. Auswägungen, welche bei anderer Temperatur vorgenommen sind, müssen deshalb auf die Normaltemperatur reduziert werden¹⁾, indem man das erhaltene Wassergewicht durch das Gewicht von 1 cm³ Wasser bei der Beobachtungstemperatur teilt.²⁾

Beispiel: Ein 100 cm³-Meßkolben wog leer 34·5450 g, mit Wasser von 18° bis zur Marke gefüllt 134·7558 g. Da 1 cm³ Wasser von 18°, auf Wasser von 4° bezogen, 0·9986222 g wiegt, so ist der Inhalt des Kolbens bis zum Eichstrich (134·7558 — 34·5450) 0·99862 = 100·35 cm³, mithin um 0·35 cm zu groß.

Da die Graduierung durch die Temperatur beeinflusst wird, so ist auf jedem Meßgefäße auch die Temperatur, bei welcher sie vorgenommen wurde, anzugeben, z. B. 15°/4°. Selbstverständlich sollen Arbeiten mit solchen Gefäßen nach Möglichkeit bei derselben Temperatur ausgeführt werden. Kleinere Abweichungen von ± 2° sind ohne Belang, weil sie noch innerhalb der Fehlergrenzen liegen; für größere Abweichungen, hohe Sommertemperatur, ist eine Korrektur³⁾ anzubringen, für welche meist, besonders beim Arbeiten mit verdünnten, wie 1/10-Normallösungen, die Volumänderung des Wassers eingesetzt werden kann.⁴⁾

Über die Handhabung der Pipetten und Büretten sei folgendes erwähnt: Pipetten sollen an ihrem Körper eine lange Ausflußröhre haben (Fig. 512). Pipetten mit kurzer Ausflußröhre (Fig. 513) sind ungeeignet, weil sie zur Entnahme von Proben aus enghalsigen Flaschen nicht gebraucht werden

Fig. 512 Fig. 513.

¹⁾ Um diese Reduktion zu vermeiden, schlug *Fr. Mohr* 1855 vor, den Raum, welchen 1000 cm³ Wasser, gewogen an der Luft, bei 14° R = 17·3° C einnehmen, als Einheit zu verwenden. Dieser „*Mohrsche Liter*“ würde 1002·3 metrischen Kubikzentimetern oder der metrische Liter 997·7 *Mohrschen* Kubikzentimetern bei normalem Barometerstand entsprechen. Es versteht sich von selbst, daß dann alle verwandten Meßgefäße in dieser Art geeicht sein müßten.

²⁾ Eine Tabelle über das Gewicht von 1 cm³ und das Volum von 1 g Wasser mit wachsender Temperatur findet sich in *Landolt-Börnsteins* physikalisch-chemischen Tabellen 3. Aufl. (Berlin 1905). S. 37 und *R. Biedermanns* Chemikerkalender für 1909. S. 196, 197.

³⁾ Eine Tabelle für die in diesem Falle anzubringende Korrektur bringt *Biedermanns* Chemikerkalender für 1909. S. 360.

⁴⁾ Neben Wasser kommt zum Auswägen von Gefäßen noch Quecksilber in Betracht. 1 cm³ davon wiegt bei 0° 13·595 g, sein mittlerer Ausdehnungskoeffizient ist zwischen 0 und 30° 0·0001815 nach *Wüllner*. Man benutzt es beim Auswägen von Apparaten, welche mit Quecksilber gefüllt werden sollen, besonders aber auch zum Auswägen kleinerer Rauminhalte, wo Wägefehler stark ins Gewicht fallen können, sowie infolge seiner Eigenschaft, die Wände nicht zu benetzen, zur direkten Ausmessung.

können, und weil an ihnen beim Herausziehen aus einer Flüssigkeit viel von letzterer außen hängen bleibt. Man füllt die Pipette durch Ansaugen mittelst des Mundes oder einer Wasserstrahlpumpe bis über die Marke, verschließt ihre obere Mündung mit dem Zeigefinger und läßt durch vorsichtiges Lüften den Überschuß auslaufen. Die Spitze der Pipette muß eng sein, damit das Auslaufen langsam und ohne erhebliches Benetztbleiben der Pipettenwandung erfolgt. Man legt dabei die Spitze der Pipette an die Wand des Gefäßes an, streicht ab und schafft den letzten Tropfen, während die Pipette noch anliegt, heraus, indem man ihre obere Öffnung mit dem Zeigefinger der einen Hand verschließt und ihren Körper durch Umfassen mit der anderen Hand erwärmt.¹⁾

Der Inhalt einer 5 cm³-Pipette, Wasser von 17°, wurde in ein verschließbares gewogenes Wägegefäß auslaufen gelassen und ergab ein Gewicht von 4.9948 g. Da 1 cm³ Wasser bei 17°, auf Wasser von 4° bezogen, 0.99884 g wiegt, so ist der Inhalt der Pipette $= 4.9948 / 0.99884 = 5.002 \text{ cm}^3$.

Die Büretten sind nach *Mohr* mit der Ausflußspitze durch ein Stück Kautschukschlauch verbunden, welcher durch einen elastischen Quetschhahn, besser durch ein hineingestecktes, 5–10 mm langes und genügend dickes, beiderseits rundgeschmolzenes Glasstabstück geschlossen wird: drückt man die Stelle des Schlauchs, wo das Glasstück liegt, mit den Fingern zusammen, so entstehen zwei schmale Durchgänge, durch welche die Flüssigkeit abfließen kann. Etwaige Luftblasen, die sich im Schlauch und der Ausflußspitze ansammeln, entfernt man, indem man beide etwas nach

Fig. 514.

oben biegt und den Schlauchverschluß wenig öffnet. Zum Einfüllen der Maßflüssigkeiten in die Bürette benutzt man Trichter, welche aber sofort wieder abzunehmen sind. Für Maßflüssigkeiten, welche auf Kautschuk wirken, wie Permanganat- oder Jodlösung, wendet man Büretten mit Glashahn an, die allerdings in dem Falle, daß der Hahn nicht eingefettet werden darf, mancherlei Unbequemlichkeiten bereiten können. Arbeitet man fortgesetzt mit einer und derselben Maßflüssigkeit, so läßt sich das Nachfüllen der Büretten vereinfachen, indem man bei Quetschhahnbüretten zwischen Bürette und Ausflußspitze ein T-förmiges Rohrstück (Fig. 514) einfügt oder eine Bürette mit seitlichem Ansatzrohr benutzt. Die in diesem Falle höher zu stellende Flasche mit der Maßflüssigkeit wird durch einen zweifach durchbohrten Kautschukstopfen ver-

¹⁾ Beim Ausblasen konnte ein Teil der infolge der Benetzung an der Wand haftenden und bei der Eichung nicht mitgerechneten Flüssigkeit ausfließen.

chemisch reinen Stoffs, wozu sich die von *Gay-Lussac* vorgeschlagene Soda am besten eignet. Man verwendet hierzu die chemisch reine Soda des Handels¹⁾, welche man noch zur Trocknung eine gute Viertelstunde lang unter öfterem Umrühren in einem Platintiegel so weit erhitzt, daß dessen Boden glüht, und dann noch warm in den Exsikkator bringt. Oder man stellt sie durch halb- bis einstündiges Erhitzen von reinem, wie die Soda zu prüfendem, doppeltkohlensaurem Natrium im Sandbade auf etwa 300° her. Von ihr wiegt man eine beliebige Menge genau ab, löst sie in Wasser, füllt eine Bürette mit der obigen Säure und titriert die Probe unter Zusatz von ein paar Tropfen Methylorangelösung bei gewöhnlicher Temperatur bis zum Farbenumschlag.²⁾ Es seien z. B. 1.1265 g Soda angewandt und bei der Titrierung 20.2 cm³ Säure verbraucht worden. Da 1000 cm³ wirklich normaler Säure, die 1 Mol = 36.46 g HCl enthalten, der Umsetzungsgleichung $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ entsprechend, $\frac{1}{2}$ Mol = $\frac{1}{2} \cdot 106.1 = 53.05$ g Soda absättigen würden, so müßten für die abgewogenen 1.1265 g Soda nach der Proportion $53.05 : 1000 = 1.1265 : x$, woraus $x = 21.05$ cm³ an Säure erforderlich sein. Die Titrierung ergab aber bloß 20.2 cm³, also $21.05 - 20.2 = 0.85$ cm³ zu wenig. Sind im Mischzylinder noch 910 cm³ vorhanden, so wären diese gemäß der Proportion $20.2 : 0.85 = 910 : x$, woraus $x = 38.3$, mit 38.3 cm³ Wasser zu verdünnen, die man aus einer Bürette zulaufen läßt. Die so hergestellte Lösung muß nach tüchtigem Umschütteln unbedingt durch Titrieren einer neu abgewogenen Menge Soda in derselben Weise, wie oben, geprüft werden, ob sie wirklich richtig ist, d. h. ob bei der ersten Einstellung keine Fehler untergelaufen sind. Sollte sich eine Abweichung ergeben, so bereitet man die Säure am besten frisch: oder man fällt zur Kontrolle eine abgemessene Menge der Säure mit Silbernitratlösung und wägt das erhaltene Chlorsilber. Es ist ferner darauf zu achten, daß sämtliche Bestimmungen mit dieser Säure bei nahezu derselben Temperatur ausgeführt werden, bei der sie eingestellt wurde, und daß dabei auch, wenn möglich, derselbe Indikator angewendet wird, weil die verschiedenen Indikatoren nicht den gleichen Neutralisationspunkt ergeben. Für genauere Arbeiten verdünnt man diese $\frac{1}{1}$ -Normalsäure mit Wasser auf das Doppelte, Fünffache, Zehnfache und erhält so $\frac{1}{2}$ -, $\frac{1}{5}$ -, $\frac{1}{10}$ -Normalsäure, welche dann noch mit Soda nachzuprüfen ist.

Für die Normallauge wendet man am besten mit Alkohol gereinigtes Ätznatron an. 1 l Normallauge muß 1 Mol = 40 g NaOH enthalten und 1 l Normalsalzsäure genau absättigen. Zu ihrer Bereitung löst man etwa

¹⁾ Chemisch reine Soda führt die chemische Fabrik von E. Merck in Darmstadt unter ihren „garantiert reinen Reagenzien“. Um sich zu überzeugen, ob eine Soda wirklich rein ist, nimmt man eine größere Menge davon in Wasser auf, worin sie sich klar lösen muß, und prüft nach Übersättigen mit Salpetersäure einen Teil durch Zusatz von Silbernitratlösung auf Chlorid, wobei höchstens ganz schwaches Opalisieren sich einstellen darf, den anderen durch Zusatz von Chlorbarium auf Sulfat.

²⁾ Man nimmt als solchen die gelblich-bräunliche Übergangsfarbe, die erst beim Zugeben eines weiteren Tropfens Säure in Nelkenrot übergeht.

$= \text{K}_2\text{SO}_4 + 2 \text{MnSO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{O}$; dabei verschwindet die tiefrote Färbung, so daß also das Stehenbleiben einer schwachen rosenroten Farbe den Endpunkt der Oxydation anzeigt. Da die chemische Einheit im titrimetrischen System das Atomgewicht Wasserstoff darstellt (vgl. S. 465), so muß eine normale Permanganatlösung, weil obige 5 At. frei werdenden Sauerstoffs 10 At. Wasserstoff zu oxydieren vermögen, den zehnten Teil von 2 Molen $= 31.63 \text{ g}$ KMnO_4 enthalten, eine $\frac{1}{10}$ -Normallösung, wie man sie wegen der schweren Löslichkeit des Salzes gewöhnlich herstellt, mithin 3.163 g KMnO_4 . Man wiegt etwa 3.2 g ab, behandelt sie in einem Becherglas mit warmem Wasser bis zur völligen Lösung, spült diese in einen Mischzylinder und füllt nach dem Abkühlen auf weniger als 1 l, z. B. 950 cm^3 auf. Die so erhaltene Flüssigkeit muß, weil das Permanganat durch den anhaftenden Staub, selbst schon durch die Verunreinigungen des destillierten Wassers etwas reduziert wird, drei bis vier Tage, besser eine Woche und mehr stehen bleiben. Sie darf aus demselben Grunde nicht durch Papier filtriert werden und ist in gut schließenden Glasflaschen mit nicht eingefettetem Stöpsel, am besten geschützt vor Sonnenlicht, aufzubewahren. Sie muß ferner aus Glashahnbüretten titriert werden, deren Hahn nicht oder höchstens ganz wenig eingefettet ist. Lösungen, die bereits Braunstein abgesetzt haben, sind zu verwerfen.

Die Flüssigkeit hat man nun einer „Urprüfung“ behufs genauer Einstellung zu unterziehen. Man verwendet hierzu am besten Oxalsäure, welche in Gegenwart von Schwefelsäure durch Permanganatlösung bei $40\text{--}50^\circ$ rasch oxydiert wird nach der Gleichung: $2 \text{KMnO}_4 + 5 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2 \text{MnSO}_4 + 10 \text{CO}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$. Die zugesetzte Permanganatlösung wird so lange entfärbt, als noch unveränderte Oxalsäure vorhanden ist; dann bleibt die Rotfärbung plötzlich stehen. Man geht von reinster kristallisierter (Oxalsäure¹⁾, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, aus, welche man aber, weil die Kristalle Flüssigkeitseinschlüsse und demgemäß etwas höheren Wassergehalt besitzen, zuvor entwässern muß. Man trocknet sie gepulvert, am besten in Proben von etwa $0.1\text{--}0.2 \text{ g}$ gleich im gewogenen Wägeröhrchen, 5 bis 6 Stunden lang bei $60\text{--}80^\circ$, läßt sie unter gutem Verschuß erkalten und wägt genau. Dann löst man sie in Wasser von 70° , säuert stark mit Schwefelsäure an und titriert mit Permanganat bis zur blassen Rötung. Es seien z. B. 0.1335 g Oxalsäure abgewogen worden, welche zur Oxydation 27.2 cm^3 der rohen Permanganatlösung verbraucht hätten. Da bei Anwendung einer richtigen $\frac{1}{10}$ -n-Permanganatlösung die in 1000 cm^3 enthaltenen $\frac{2}{100}$ Mol $= 3.163 \text{ g}$ KMnO_4 nach der oben angeführten Gleichung $\frac{5}{100}$ oder $\frac{1}{20}$ Mol $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 4.5008 \text{ g}$ oxydieren, so beträgt die für die abgewogenen 0.1335 g nötige Menge gemäß der Proportion $4.5:1000 = 0.1335:x$, woraus $x = 29.67 \text{ cm}^3$ $\frac{1}{10}$ -n- KMnO_4 . Tatsächlich wurden 27.2 cm^3 , also $29.67\text{--}27.2 =$

¹⁾ Unter den „garantiert reinen Reagenzien“ pr. anal. von E. Merck in Darmstadt aufgeführt. Eine Vorschrift für die Herstellung völlig reiner Oxalsäure gibt *Cl. Winkler* in seinen „praktischen Übungen in der Maßanalyse“. 3. Aufl. (Leipzig, Arthur Felix, 1902). S. 69.

Kohle vorhanden, so nimmt man die Flamme weg und füllt zugleich den Aufsatz zur Hälfte mit einer kaltgesättigten Lösung von doppeltkohlensaurem Natrium. Infolge der Abkühlung entsteht im Kölbchen ein gasverdünnter Raum, wodurch Bikarbonatlösung eingesogen wird, welche in Berührung mit der sauren Lösung Kohlensäure entwickelt. Die Ferrosalzlösung befindet sich also unter einer Kohlensäureatmosphäre, während die im Aufsatz bleibende Lösung die Luft abhält; sie kann so beliebig lange vor Oxydation geschützt werden. Die kalt gewordene Lösung wird noch mit Schwefelsäure versetzt und unter Umschwenken mit der in eine Glashahnbürette gefüllten Permanganatlösung erst rascher, dann tropfenweise titriert, bis eben eine bleibende blaßrote Färbung auftritt. Die Berechnung des Eisengehalts vom Blumendraht würde folgendermaßen auszuführen sein. Das Eisen ist in der Lösung als Ferrosulfat vorhanden und wird durch Permanganat oxydiert nach der Gleichung



2 Mol $\text{KMnO}_4 = 316.3\text{ g}$ oxydieren 10 Mol FeSO_4 , welche aus 10 Atomen $\text{Fe} = 559\text{ g}$ entstehen, 3.163 g KMnO_4 oder 1000 cm^3 $\frac{1}{10}$ n- KMnO_4 -Lösung, also 5.59 g Fe und 1 cm^3 0.00559 g Fe . Sind z. B. 0.0984 g Eisendraht abgewogen worden und sind zur Oxydation 17.55 cm^3 $\frac{1}{10}$ - KMnO_4 -Lösung nötig gewesen, so werden diese anzeigen $17.55 \cdot 0.00559 = 0.0981\text{ g}$ Fe , welche enthalten sind in 0.0984 g Draht. Der Eisengehalt der letzteren ist also nach der Proportion $0.0984:0.0981 = 100:x$, woraus $x = 99.70\%$ Fe . Mit diesem Betrag wäre er also bei der etwaigen späteren Nachprüfung der Permanganatlösung in Rechnung zu stellen. Die letztere wird in derselben Weise ausgeführt wie die Eisenbestimmung selbst; nur die Berechnung gestaltet sich etwas anders. Man ermittelt, wieviel Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ - KMnO_4 -Lösung eine abgewogene Menge Eisendraht unter Berücksichtigung des wahren Eisengehalts zur Oxydation verbrauchen muß, nimmt, nachdem das Eisen unter den oben geschilderten Vorsichtsmaßregeln gelöst worden ist, die Titration vor und führt, wenn Unterschiede auftreten, einen Korrektionsfaktor ein. Würden z. B. 10.2 cm^3 gebraucht und 10 cm^3 berechnet, so wären je 10.2 cm^3 der veränderten Lösung $= 10\text{ cm}^3$ $\frac{1}{10}$ -Normalpermanganatlösung und $1\text{ cm}^3 = 0.98\text{ cm}^3$ Normallösung; es müßte also die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter mit 0.98 multipliziert werden, um die auf Normallösung bezogene Zahl zu erhalten. Sind die Unterschiede groß, so gießt man die Lösung lieber weg und stellt mit Hilfe des Eisendrahts oder Natriumoxalats eine neue her.

Die Permanganatlösung findet ausgedehnte Verwendung zur Bestimmung von Eisen, Oxalsäure und ihren Salzen, von salpetriger Säure als Anhydrid und in Salzen, des gelben Blutlaugensalzes, von Wasserstoff-superoxyd, Gerbstoffen, der organischen Stoffe im Wasser usw., ferner zur Bestimmung oxydierender Stoffe durch Zugabe eines Reduktionsmittels im Überschuß und Zurückmessen dieses mit Permanganat, so bei der Analyse des Braunsteins vermittelt Oxalsäure, der Salpetersäure, Chrom-

$\frac{1}{10}$ -Permanganatlösung bei 30—40° zufließen läßt, bis diese entfärbt ist. Es seien 1·3850 g Natriumnitrit in 100 cm³ Wasser gelöst. Die Lösung wird in eine Bürette gefüllt, und zu 20 cm³ $\frac{1}{10}$ -Permanganatlösung, welche mit 30—40° warmem Wasser und Schwefelsäure versetzt sind, bis zu deren Entfärbung gegeben, wobei 5·1 cm³ Nitritlösung verbraucht wurden. Den dabei stattfindenden Vorgang versinnlicht die Gleichung: $2 \text{KMnO}_4 + 5 \text{NaNO}_2 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2 \text{MnSO}_4 + 5 \text{NaNO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$. $\frac{2}{100}$ Mol $\text{KMnO}_4 = 1000 \text{ cm}^3$ $\frac{1}{10}$ -Normallösung oxydieren also $\frac{5}{100}$ Mol $= 3·453 \text{ g NaNO}_2$, 1 cm³ 0·00345 g NaNO_2 und 20 cm³ 0·069 g NaNO_2 . Diese sind enthalten in 5·1 cm³ Nitritlösung, in welchen von der abgewogenen Substanz nach der Proportion 100:1·3850 = 5·1:x, woraus $x = 0·07064 \text{ g}$ vorhanden sind. Danach ergibt sich der Gehalt des Nitrits gemäß der Proportion 0·07064:0·069 = 100:x, woraus $x = 97·68\%$.

3. Jodometrie.

Dieses von *Bunsen* eingeführte maßanalytische Verfahren ist ausgezeichnet durch die außerordentliche Schärfe seiner Ergebnisse infolge der Eigenschaft des Jods, auch noch in winzigen Mengen Stärke schön blau zu färben. Diese Jodstärke enthält das Jod in sehr lockerer Bindung, so daß sie sich wie freies Jod verhält; beim Erhitzen wird sie zerlegt, bildet sich aber beim Abkühlen zurück. Das Jod kann indirekt oxydierend wirken, indem es, aber nur bei Anwesenheit leicht oxydierbarer Stoffe, das Wasser nach der Gleichung $\text{H}_2\text{O} + 2 \text{J} = 2 \text{HJ} + \text{O}$ zerlegt unter Freiwerden von Sauerstoff, welcher sofort gebunden wird, z. B. bei der Reaktion $\text{As}_2\text{O}_3 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{J} = \text{As}_2\text{O}_5 + 4 \text{HJ}$. In anderen Fällen wirkt es oxydierend durch Entziehung von Wasserstoff, so bei Schwefelwasserstoff nach der Gleichung $\text{H}_2\text{S} + 2 \text{J} = 2 \text{HJ} + \text{S}$, oder durch Entziehung von Natrium, wie bei Natriumthiosulfat (unterschwefligsaurem Natrium), das in tetrathionsaures Natrium übergeführt wird nach der Gleichung $2 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2 \text{J} = \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2 \text{NaJ}$.

Jod (Agw = 126·97) ist in Wasser sehr wenig löslich, leichter bei Anwesenheit von Jodiden, so in Jodkalium zu einer sehr leicht dissoziierenden Verbindung KJ_3 , welche sich infolgedessen wie eine Lösung von freiem Jod verhält. Man wendet es an als $\frac{1}{10}$ -Normallösung (enthaltend 12·697 g J im Liter) oder, weil diese bei der Schärfe des Endpunktes oft unnötig konzentriert ist, als $\frac{1}{20}$ -, $\frac{1}{50}$ -, $\frac{1}{100}$ -Normallösung. Aus den Lösungen dunstet leicht etwas Jod ab; man hat sie daher in gut schließenden Flaschen an einem kühlen Ort aufzubewahren, vor dem Gebrauch kräftig umzuschütteln und etwa alle vier Wochen nachzuprüfen. Aus demselben Grunde sind die Titrierungen damit in Kolben auszuführen. Die Bürette muß, auch bei $\frac{1}{100}$ -Normallösungen, einen Glashahn haben, der etwas mit Vaseline eingerieben werden darf; auch sie ist oben mit einem Verschuß zu versehen, der nur soweit gelüftet werden soll, als es für das Ausfließen der Jodlösung erforderlich ist. Mit Kautschuk, Kork darf die Jodlösung nicht in Berührung kommen.

Den Ausgangspunkt für die Jodometrie bildet das chemisch reine Jod, das man sich aus dem schon sehr reinen doppelt sublimierten Jod (Jodum resublimatum) des Handels in gleich zu besprechender Weise selber

Einstellung des Thiosulfats wiegt man etwa 0.5 g Jod zwischen zwei luftdicht aufeinander geschliffenen und gewogenen Uhrgläsern genau ab, läßt sie dann sofort in eine Lösung von 2 g reinem Jodkalium¹⁾ in etwa 20 cm³ Wasser gleiten, verdünnt nach der Auflösung des Jods mit etwa 100 cm³ Wasser und titriert mit der Thiosulfatlösung, welche in eine Quetschhahnbürette gefüllt werden kann, bis die Lösung hellgelb geworden ist, sodann nach Zusatz von etwas Stärkelösung bis zum Verschwinden der Blaufärbung. Rasches Arbeiten ist, um einer Verflüchtigung des Jods vorzubeugen, geboten. Sind z. B. 0.4549 g Jod abgewogen, so werden diese, da $\frac{1}{10}$ -Grammatom Jod = 12.697 g J einem Liter $\frac{1}{10}$ -Normalthiosulfatlösung = 24.83 g Na₂S₂O₃ · 5 H₂O entsprechen muß, nach der Proportion 12.697 : 1000 = 0.4549 : x, woraus x = 35.83 cm³ Thiosulfatlösung gebrauchen. Hat die Titration 34.2 cm³, also 1.63 cm³ weniger ergeben und sind noch 900 cm³ vorhanden, so sind diese nach der Proportion 34.2 : 1.63 = 900 : x, woraus x = 42.9 mit 42.9 cm³ ausgekochten Wassers zu verdünnen. Von dieser $\frac{1}{10}$ -Normalthiosulfatlösung, die selbstverständlich durch eine frisch abgewogene Menge Jod noch einmal in derselben Weise zu prüfen ist, ob sie stimmt, wird dann ein abgemessenes Volum unter Zusatz von Stärkelösung mit der rohen $\frac{1}{10}$ -Normaljodlösung titriert. Werden z. B. für 20 cm³ Thiosulfatlösung 19.2 cm³ der Jodlösung gebraucht, und sind noch 890 cm³ von letzterer vorhanden, so sind diese gemäß der Proportion 19.2 : 0.8 = 890 : x, woraus x = 37 mit 37 cm³ Wasser zu verdünnen, worauf man die Probe nochmals vornimmt. Die Jodlösung wird dann umgekehrt wieder zur Bereitung von $\frac{1}{10}$ -Normalthiosulfat dienen.

Die Einstellung der Jodlösung kann auch mit Arsentrioxyd in alkalischer Lösung geschehen, wozu man natürlich nur ein Alkali anwenden darf, das auf Jod ohne Wirkung ist, also ein Alkalibikarbonat. Man geht zu dem Ende von chemisch reinem Arsenik aus, am besten dem Arsenikglas des Handels. Eine vorherige Prüfung des Präparats ist nötig; man sublimiert es aus einem mit einem Uhrglas bedeckten kleinen Tiegel, wobei es anfangs keinen gelblichen Anflug des leichter flüchtigen Schwefelarsens geben darf und sich völlig verflüchtigen muß; gegebenenfalls reinigt man es auf diesem Wege. Der feinstgepulverte Arsenik ist zwölf Stunden lang über Chlorcalcium oder Schwefelsäure zu trocknen; er ist nicht hygroskopisch. Gemäß der Gleichung $\text{As}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{J} = \text{As}_2\text{O}_5 + 4\text{HJ}$ entspricht 1 Grammatom Jod $\frac{1}{4}$ Grammmolekel = $\frac{1}{4} \cdot 198 = 49.5$ g Arsentrioxyd; eine $\frac{1}{10}$ -Normallösung des letztern muß demnach 4.95 g As₂O₃ enthalten. Man wägt 4.95 g²⁾ davon genau ab und erwärmt sie längere

¹⁾ Das Jodkalium darf kein jodsaures Kalium enthalten. Man prüft darauf durch Zugabe von etwas Salz- oder Schwefelsäure zur wässerigen, mit Stärkelösung versetzten Auflösung des Jodkaliums, wobei keine Blaufärbung durch abgeschiedenes Jod auftreten soll ($\text{HJO}_3 + 5\text{HJ} = 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{J}$).

²⁾ Es ist natürlich nicht notwendig, gerade 4.95 g abzuwiegen. Hat man eine andere in der Nähe dieses Wertes liegende Menge g Gramm abgewogen, so würde das Volum, auf welches diese aufzufüllen wäre, sich aus der Proportion $4.95 : 1000 = g : x$ berechnen lassen.

sind Chlor, Brom, die unterchlorigsauen Salze, Permanganat, das Eisen in der Ferriform, ferner alle Verbindungen, welche mit Salzsäure Chlor entwickeln, das mit Jodkalium umgesetzt werden kann, wie chlorsaure, chromsaure Salze, Superoxyde u. dgl. m. Die Menge Jodkalium ist so zu wählen, daß ein ziemlich großer Überschuß vorhanden ist, zumal ja auch genügend Salz zum Lösen des ausgeschiedenen Jods übrig bleiben muß.

Die Art der Berechnung der Analysen mögen folgende Beispiele erläutern:

1. 10 cm^3 Chlorwasser läßt man in eine wässrige Lösung von 1.5 g Jodkalium einlaufen und mißt das abgeschiedene Jod, zuletzt unter Zusatz von Stärkelösung mit $\frac{1}{10}$ -Normalthiosulfat zurück. Dabei werden 14.7 cm^3 des letzteren verbraucht. Da 1 Atom J einem Atom Chlor entspricht, so zeigen 1000 cm^3 $\frac{1}{10}$ -n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ an $\frac{1}{10}$ Grammatom = 12.697 g Jod und daher auch $\frac{1}{10}$ -Grammatom = 3.545 g Chlor, 1 cm^3 $\frac{1}{10}$ -n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ mithin 0.003545 g Chlor und 14.7 cm^3 0.0521 g Cl. 1 l dieses Chlorwassers enthält also 5.21 g Chlor. Die Bestimmung könnte auch in der Art ausgeführt werden, daß man das Chlorwasser in überschüssige $\frac{1}{10}$ -n- As_2O_3 -Lösung einfließen läßt und den Überschuß durch $\frac{1}{10}$ -Jodlösung zurückmißt. Fügt man z. B. die 10 cm^3 Chlorwasser zu 15 cm^3 $\frac{1}{10}$ - As_2O_3 -Lösung und verbraucht man zum Zurücktitrieren 0.3 cm^3 Jodlösung, so sind durch das Chlor 14.7 cm^3 As_2O_3 -Lösung oxydiert worden. Da nach der Einstellung 1000 cm^3 $\frac{1}{10}$ - As_2O_3 -Lösung mit einem Gehalt von 4.95 g Arsenik $\frac{1}{10}$ Grammatom J und somit auch $\frac{1}{10}$ Grammatom Cl entsprechen, so ist die Berechnung wie im ersten Falle. Soll endlich das Volum des gelösten Chlors ermittelt werden, so geht man davon aus, daß nach den Ausführungen in den „stöchiometrischen Rechnungen“ S. 347f. die Grammmolekel (70.9 g) Chlor bei 0° und 760 mm Barometerstand den Raum von 22.412 l einnimmt, 1 Grammatom also 11.206 l, $\frac{1}{10}$ Grammatom 1.1206 l; mithin zeigen obige 14.7 cm^3 $\frac{1}{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 14.7 · 1.1206 cm^3 = 14.67 cm^3 oder 0.01467 l Chlorgas in 10 cm^3 Chlorwasser an, so daß also 1 l Chlorwasser 1.65 l Chlor von 0° und 760 mm Druck enthielte.

2. 0.5282 g Ferricitrat (Ferrum citricum oxydatum, Ph. G. IV.) werden in 2 cm^3 25%iger Salzsäure und 15 cm^3 Wasser in der Wärme gelöst und nach dem Erkalten mit 2 g Jodkalium versetzt. Nachdem das Ganze in einem geschlossenen Gefäße etwa eine Stunde lang gestanden hat, wird das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ -Normalthiosulfatlösung, schließlich unter Zusatz von Stärkelösung zurückgemessen, wobei 22.0 cm^3 verbraucht werden. Eisenchlorid reagiert mit Jodkalium nach der Gleichung $\text{FeCl}_3 + \text{KJ} = \text{FeCl}_2 + \text{KCl} + \text{J}$, so daß also ein Atom abgeschiedenes Jod einem Atom Ferrieisen entspricht. 1000 cm^3 $\frac{1}{10}$ -Thiosulfatlösung zeigen mithin $\frac{1}{10}$ Grammatom Eisen = 5.59 g Fe an, 22 cm^3 22.000559 = 0.123 g Fe, enthalten in 0.5282 g Ferricitrat. In Prozenten 0.5282:0.123 = 100:x, woraus x = 23.3% Fe.

3. 0.0617 g rotes chromsaures Kalium werden mit konzentrierter Salzsäure erhitzt. Das entweichende Chlor wird in Jodkaliumlösung aufgefangen, letztere auf 250 cm^3 verdünnt und 100 cm^3 davon, entsprechend 0.02468 g Bichromat, mit $\frac{1}{10}$ -n-Thiosulfat zurücktitriert, wobei 5.0 cm^3 verbraucht werden. Nach der Gleichung $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 14 \text{HCl} = 2 \text{KCl} + 2 \text{CrCl}_3 + 7 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{Cl}$ werden durch 1 Mol = 294.5 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 6 Grammatome Cl entbunden. Diese machen aus Jodkalium 6 Grammatome J frei, welche durch 6 Grammmolekeln $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zurückgemessen werden. 1 Mol des letzteren zeigt also $\frac{1}{6}$ Mol $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\frac{1}{10}$ Mol = 1000 cm^3 $\frac{1}{10}$ -Normallösung mithin $\frac{1}{60}$ Mol = 4.91 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 1 cm^3 der Lösung 0.00491 g und 5 cm^3 0.02455 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ an, welche enthalten sind in 0.02468 g Salz. Der Prozentgehalt ergibt sich nach der Proportion 0.02468:0.02455 = 100:x, woraus x = 99.5%.

4. Phenol reagiert mit Brom nach der Gleichung $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + 6 \text{Br} = \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{OH} + 3 \text{HBr}$, wobei das gebildete Tribromphenol ausfällt. Setzt man einen Überschuß von Brom zu, so kann dieser durch Hinzufügung von Jodkalium und Rücktitrieren des ausgeschiedenen Jods mit $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat bestimmt werden. Durch Abzug dieses von der angewandten Brommenge erhält man das mit Phenol in Reaktion getretene Brom, woraus sich weiter

das Phenol berechnen läßt. Darauf hat *W. F. Koppeschaar* eine Wertbestimmung vom Phenol des Handels gegründet. Als bromabgebende Flüssigkeit wendet er ein durch Eintragen von überschüssigem Brom in Natronlauge und Eindampfen der Lösung gemäß der Gleichung $6 \text{ Br} + 6 \text{ NaOH} = 5 \text{ NaBr} + \text{NaBrO}_3 + 3 \text{ H}_2\text{O}$ zu erhaltendes Gemisch von Bromnatrium und bromsaurem Natrium an, aus dessen wässriger Lösung beim Ansäuern mit Salzsäure alles Brom wieder frei wird ($5 \text{ HBr} + \text{HBrO}_3 = 6 \text{ Br} + 3 \text{ H}_2\text{O}$). Zunächst ist der Wirkungswert der Bromlauge zu ermitteln. 5 cm^3 davon, mit Jodkalium und konzentrierter Salzsäure in einer gut schließenden Flasche versetzt, verbrauchten z. B. zum Zurückmessen des abgeschiedenen Jods 30.2 cm^3 $\frac{1}{100}$ -Normalthiosulfatlösung, würden also, weil $\frac{1}{100}$ Grammolekel $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\frac{1}{100}$ Grammatom Jod und mithin auch $\frac{1}{100}$ Grammatom Brom gleichwertig ist, 30.2 cm^3 einer „ $\frac{1}{100}$ -Normalbromlösung“ entsprechen. Andererseits wurden 0.9610 g Phenol in Wasser gelöst, auf 1000 cm^3 aufgefüllt, 10 cm^3 dieser Lösung ($= 0.00961 \text{ g}$ Phenol) in einer Stöpselflasche mit 15 cm^3 Bromlauge ($= 90.6 \text{ cm}^3$ $\frac{1}{100}$ -Normalthiosulfat oder „ $\frac{1}{100}$ -Normalbromlösung“) und konzentrierter Salzsäure versetzt und etwa eine Viertelstunde unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Dann wurde rasch Jodkaliumlösung zugegeben, die Flasche sogleich wieder geschlossen und geschüttelt. Zum Zurücktitrieren des abgeschiedenen Jods waren erforderlich 32.2 cm^3 $\frac{1}{100}$ -Thiosulfatlösung, so daß sich also an der Ausfällung des Phenols die $90.6 - 32.2 = 58.4 \text{ cm}^3$ $\frac{1}{100}$ -Thiosulfat entsprechende Brommenge, entsprechend 58.4 cm^3 „ $\frac{1}{100}$ -Normalbromlösung“, beteiligt hat. Da 1 Grammolekel $= 94.05 \text{ g}$ Phenol nach der Reaktionsgleichung 6 Grammatome Brom zur Ausfällung bedarf, so füllt 1 Grammatom Brom $\frac{1}{6}$ Grammolekel $= 15.675 \text{ g}$ Phenol aus, $\frac{1}{100}$ Grammatom Brom $= 1000 \text{ cm}^3$ $\frac{1}{100}$ -Normallösung 0.15675 g Phenol und 58.4 cm^3 0.00915 g Phenol, welche enthalten sind in 0.00961 g abgewogener Substanz. Der Prozentgehalt dieses Handelsphenols ergibt sich dann nach der Proportion $0.00961:0.00915 = 100:x$, woraus $x = 95.2\%$.

4. Fällungsmethoden.

Bestimmung mit Silbernitratlösung nach *Fr. Mohr*. Die maßanalytischen Verfahren mit Silbernitrat gründen sich darauf, daß dieses aus Halogeniden das Halogen quantitativ unter Bildung von unlöslichem Halogensilber abscheidet. Als Indikator benutzt man eine gesättigte Lösung von gelbem (neutralem) chromsaurem Kalium (K_2CrO_4); es ruft in neutralen Silbersalzen einen blutroten Niederschlag von Silberchromat hervor, welcher z. B. durch Chloride unter Bildung von weißem Chlorsilber zerlegt wird.¹⁾ Setzt man daher einer neutralen Chloridlösung einige (4–5, nicht mehr) Tropfen gelbes chromsaurer Kalium zu und titriert die schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit mit der Silberlösung unter tüchtigem Umschütteln oder Rühren, so wird, wenn alles Chlorid umgesetzt ist, der Niederschlag eine deutliche, blaßrötliche, beim Umschwenken nicht mehr verschwindende Färbung annehmen, wozu allerdings bei Anwendung von $\frac{1}{10}$ -Normallösung ein Überschuß von $0.1 - 0.2 \text{ cm}^3$ nötig sein kann.²⁾ Man überzeugt sich am besten durch einen in gleicher Weise, aber ohne Zusatz von Chlorid angestellten, blinden Versuch, wie viel $\frac{1}{10}$ - AgNO_3 -Lösung gebraucht wird, um den gleichen roten Farbenton zu erzeugen³⁾, und zieht diese Menge von

¹⁾ $\text{K}_2\text{CrO}_4 + 2 \text{ AgNO}_3 = \text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2 \text{ KNO}_3$; $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2 \text{ NaCl} = 2 \text{ AgCl} + \text{Na}_2\text{CrO}_4$.

²⁾ Vgl. auch S. 478, Anm. 4.

³⁾ *Lunge* hat als Indikator statt des Kaliumchromats eine Lösung von arsensaurem Natrium ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 + 7 \text{ H}_2\text{O}$) empfohlen. Es gibt mit Silberlösung einen schokolade-

der bei der Prüfung der Chloridlösung gefundenen ab. Die Methode ist in ihrer Anwendung dadurch sehr beschränkt, daß sie bloß für neutrale Lösungen verwandt werden kann, weil das Silberchromat in Säuren löslich ist. Saure Flüssigkeiten müssen vorher mit Soda u. dgl. neutralisiert werden; ein geringer Überschuß von letzterer ist ohne Belang, schädlich aber die kleinste Menge freier Säure. Nach *F. P. Treadwell*¹⁾ werden bei der Bestimmung geringer Chlormengen in konzentrierter Lösung genaue Ergebnisse erhalten, während sie bei sehr großen Flüssigkeitsmengen nicht sehr scharf sind.

Das Molekulargewicht des salpetersauren Silbers ist 169·94; eine $\frac{1}{10}$ -Normallösung muß 16·994 g Salz im Liter enthalten. Sie läßt sich aus dem im Handel vorhandenen kristallisierten Silbernitrat, welches rein ist, unmittelbar herstellen, nachdem man es vorher im Exsikkator getrocknet hat.²⁾ Die Lösung ist geschützt vor Staub und Licht aufzubewahren.

Beispiel: 10 cm³ Harn wurden nach Zusatz von 1 g Soda und 1·5 g Salpeter, die beide vorher auf Abwesenheit von Chlorid geprüft waren, in einer Platinschale auf dem Wasserbade eingedampft und dann über freier Flamme vorsichtig erst schwächer, dann stärker erhitzt, bis die Schmelze rein weiß geworden war. Die Masse wurde hierauf in Wasser gelöst, die Lösung schwach mit Salpetersäure angesäuert, mit reinem kohlensauren Kalk neutralisiert, gekocht, filtriert und gut nachgewaschen. Das Filtrat wurde auf 100 cm³ aufgefüllt und 50 cm³ davon nach Zusatz von vier bis fünf Tropfen K₂CrO₄ mit $\frac{1}{10}$ -Normalsilbernitratlösung titriert. Es wurden z. B. dafür 11·0 cm³, für 100 cm³ = 10 cm³ ursprünglichem Harn also 22·0 cm³ Silberlösung gebraucht. Nach der Gleichung $\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} = \text{AgCl} + \text{NaNO}_3$ zeigt 1 l $\frac{1}{10}$ -Normalsilbernitratlösung an $\frac{1}{10}$ Mol = $\frac{1}{10} \cdot 58\cdot5 = 5\cdot85$ g NaCl oder $\frac{1}{10}$ Grammatom = 3·545 g Chlor, 22 cm³ demnach 22·0·00585 = 0·1287 g NaCl oder 22·0·003545 = 0·078 g Chlor. 1 l Harn enthält also in diesem Falle 12·87 g NaCl oder 7·8 g Cl.³⁾

Bestimmungen mit Silbernitrat- und Rhodanammunlösung nach *J. Volhard*. Dieser Methode liegt die Tatsache zugrunde, daß eine neutrale Ferrisalzlösung mit Alkalirhodaniden blutrot gefärbtes, lösliches Ferrirhodanid gibt, welches durch salpetersaures Silber unter Abscheidung eines unlöslichen, weißen, käsigen Niederschlags von Silberrhodanid zerlegt wird. Die rote Farbe des Ferrirhodanids kann deswegen erst stehen bleiben, wenn alles Silber ausgefallen ist.⁴⁾ Vor dem *Mohrschen* hat dies Verfahren

braunen Niederschlag von Trisilberarseniat, der durch Chloride zersetzt wird ($\text{Na}_3\text{HAsO}_4 + 3 \text{AgNO}_3 = \text{Ag}_3\text{AsO}_4 + 2 \text{NaNO}_3 + \text{HNO}_3$; $\text{Ag}_3\text{AsO}_4 + 3 \text{NaCl} = \text{Na}_3\text{AsO}_4 + 3 \text{AgCl}$). Die braune Farbe des arsensauren Silbers bleibt daher erst bestehen, wenn alles Chlorid umgesetzt ist. Der Umschlag von Farblos in Braun ist nach *Lunge* schärfer als derjenige bei Kaliumchromat, daher für den Endpunkt kein in Rechnung zu ziehender Überschuß an Silberlösung nötig.

¹⁾ Lehrbuch der analytischen Chemie. (Leipzig und Wien 1902.) 2. Teil. S. 458.

²⁾ Vgl. Anm. 2 auf S. 474.

³⁾ Die übrigen 50 cm³ gebrauchten bei Anwendung von arsensaurem Natrium als Indikator 11·13 cm³ $\frac{1}{10}$ -Normalsilbernitratlösung, 100 cm³ (= 10 cm³ ursprünglichem Harn) daher 22·26 cm³ = 0·1302 g NaCl oder 0·0787 g Cl. 1 l Harn enthält danach 13·02 g NaCl oder 7·87 g Cl.

⁴⁾ $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 + 3 \text{NH}_4\text{SCN} = \text{Fe}(\text{SCN})_3 + 2 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; $\text{Fe}(\text{SCN})_3 + 3 \text{AgNO}_3 = 3 \text{AgSCN} + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Der Indikator ist farblos und zeigt den Endpunkt der Reaktion durch Bildung einer löslichen gefärbten Verbindung an, während bei dem *Mohrschen* Verfahren ein gefärbter Indikator angewandt und der Endpunkt durch Bildung eines

den großen Vorzug, daß es in saurer, und zwar in salpetersaurer Lösung durchgeführt wird; doch dürfen die Lösungen nicht warm sein und keine salpetrige Säure enthalten, weil in beiden Fällen die Rhodanlösung zersetzt würde. Man bedarf dazu außer einer $\frac{1}{10}$ -Normalsilbernitratlösung einer $\frac{1}{10}$ -Normal-Rhodanammon- ($\text{NH}_4\text{SCN} = 76.11$) oder -Rhodankaliumlösung ($\text{KSCN} = 97.22$). Beide Salze sind sehr hygroskopisch und nicht ohne Zersetzung zu trocknen, weshalb sie sich nicht unmittelbar zur Herstellung der Normallösungen eignen, sondern auf die Silberlösung eingestellt werden. Man wiegt zu dem Ende z. B. auf einer Handwage ungefähr $7.5\text{--}8\text{ g}$ reines käufliches (nötigenfalls umkristallisiertes) Rhodanammon ab, löst es in Wasser und verdünnt es auf weniger als einen Liter, z. B. 950 cm^3 . Als Indikator bei der Einstellung dient eine konzentrierte wässrige Lösung von Eisenammoniakalaun¹⁾, $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{ H}_2\text{O}$, einem neutralen, beständigen Ferrisalz; man setzt davon eine reichliche Menge (etwa 5 cm^3 auf $150\text{--}300\text{ cm}^3$) der zu untersuchenden Flüssigkeit zu, weil bei Anwesenheit geringer Mengen von Ferrisalz in stark saurer Lösung die Bildung des Ferrirhodanids zurückgedrängt werden kann. Zur genauen Einstellung der Rhodanammonlösung verdünnt man $10\text{--}20\text{ cm}^3$ der $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung mit Wasser auf etwa 200 cm^3 , setzt 5 cm^3 Eisenalaunlösung zu, dann reine Salpetersäure²⁾, und zwar mindestens so viel, daß eine etwaige, durch das Ferrisalz hervorgerufene braune Färbung verschwindet, und titriert nun mit der rohen $\frac{1}{10}$ -Normalrhodanammonlösung³⁾, bis alles Silber als sich zusammenballendes Rhodansilber ausgefällt ist und die Lösung eine schwache, lichtbraune bis blaßrote Färbung annimmt. Hat man z. B. für 10 cm^3 $\frac{1}{10}$ -Normalsilbernitrat 9.65 cm^3 der rohen Rhodanammonlösung gebraucht und sind noch 865 cm^3 von letzterer vorhanden, so wären nach der Proportion $9.65:0.35 = 865:x$, woraus $x = 31.4\text{ cm}^3$ Wasser, am besten aus einer Bürette, zuzugeben. Die erhaltene, gut geschüttelte Lösung hat man dann nochmals auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

Die *Volhardsche* Rhodanatmethode ermöglicht die indirekte Bestimmung von Chloriden, z. B. des Harns, in saurer Lösung. Man versetzt zu dem Ende die Lösung des Chlorids in $150\text{--}200\text{ cm}^3$ Wasser oder die verdünnte, chloridhaltige Lösung mit 5 cm^3 Eisenalaunlösung, säuert so stark mit reiner Salpetersäure an, daß die durchs Ferrisalz hervorgerufene braune Färbung verschwindet, läßt dann mittelst einer Bürette oder Pipette einen Überschuß von $\frac{1}{10}$ -Normalsilbernitrat zulaufen, bis alles Chlor ausgefällt ist, und titriert nun sogleich unter fortwährendem Umschwenken oder Rühren mit $\frac{1}{10}$ -Rhodanlösung zurück, bis die Flüssigkeit einen hell-

gefärbten Niederschlags zwischen einem weißen, ihn umhüllenden und teilweise verdeckenden Niederschlag festgestellt wird.

¹⁾ Eisenammoniakalaun löst sich in 3 Teilen Wasser von 15° .

²⁾ Salpetersäure wird auch in ziemlich verdünntem Zustand durch die Einwirkung des Lichtes, namentlich des Sonnenlichts, teilweise zersetzt unter Bildung von salpetriger Säure. Solche Säure ist vorher durch Kochen zu reinigen.

³⁾ Man darf nie die Silbernitratlösung zur Rhodanlösung fließen lassen.

gelbbraunlichen Farbenton angenommen hat, der bei ruhigem Stehen etwa zehn Minuten lang sich hält. Die Ermittlung des Endpunkts bedarf einiger Aufmerksamkeit und Übung, zumal da keine Vertiefung der Färbung bei Zusatz von mehr Rhodanammmonlösung sich einstellt. Doch läßt sich eine überstürzte Analyse sehr leicht dadurch verbessern, daß man zur Flüssigkeit soviel $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung zufügt, bis sie wieder völlig milchweiß ist, und dann vorsichtig Rhodanlösung bis zur ersten nach dem Umschwenken bleibenden Färbung. Deutlicher wird die Endreaktion nach *E. Drechsel*, wenn man die über dem Chlorsilberniederschlag stehende Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volum verdünnt, durch ein trockenes Filter vom Chlorsilber abfiltriert, wobei man die zuerst durchgehenden Tropfen am besten wegschüttet¹⁾, in einem abpipettierten Teil des Filtrats das überschüssige Silbernitrat mit $\frac{1}{10}$ -Rhodanammmonlösung zurückmißt und das verbrauchte Volum der letzteren auf die ursprüngliche Flüssigkeitsmenge umrechnet. Zieht man zum Schlusse das Volum der verbrauchten Rhodanlösung von der Gesamtmenge der angewandten Silberlösung ab, so erfährt man die zur Bindung des Chlors nötig gewesene Menge der letzteren.

Beispiel: 10 cm^3 Harn wurden in einen 100 cm^3 haltenden Meßkolben gegeben, mit 5 cm^3 reiner verdünnter Salpetersäure versetzt und mit 50 cm^3 Wasser verdünnt. Dann wurden 25 cm^3 $\frac{1}{10}$ -Normalsilbernitratlösung zugefügt. Der Kolben wurde verschlossen, gut geschüttelt und die Flüssigkeit unter Abspritzen des Stöpsels auf 100 cm^3 aufgefüllt. Nach dem Schütteln wurde durch ein trockenes Filter filtriert und in 50 cm^3 des Filtrats nach Zusatz von etwa 3 cm^3 Eisenalaunlösung das überschüssige Silbernitrat durch $\frac{1}{10}$ -Rhodanammmonlösung zurückgemessen, bis die Farbe der Flüssigkeit in ein schwaches, bleibendes Rot umschlug. Gebraucht wurden dazu 1.2 cm^3 , für 100 cm^3 mithin 2.4 cm^3 Rhodanlösung, so daß zum Füllen des Chlors in 10 cm^3 Harn $25 - 2.4 = 22.6$ cm^3 $\frac{1}{10}$ -Normalsilbernitratlösung nötig waren, entsprechend $22.6 \cdot 0.00585 = 0.1322$ g NaCl oder $22.6 \cdot 0.003545 = 0.0801$ g Cl. 1 l Harn würde also nach dieser Analyse 13.22 g NaCl oder 8.01 g Cl enthalten.

Bestimmung der Phosphorsäure durch Uranlösung. Dieses zuerst 1853 von *Ch. Leconte* empfohlene, 1859 von *Pincus* weiter ausgebildete Verfahren beruht auf folgenden Reaktionen. Uransalze erzeugen in wässrigen Lösungen phosphorsaurer Salze, welche keine freie Säure außer Essigsäure enthalten, einen hellgelben Niederschlag von Uranylphosphat oder, bei Anwesenheit größerer Mengen von Ammonsalzen, einen gleich gefärbten Niederschlag von Uranylammonphosphat, welche beide in Mineralsäuren löslich, in Essigsäure unlöslich sind.²⁾ Erhitzen befördert die Abscheidung. Andererseits wirkt Ferrocyankalium auf diese Niederschläge nicht ein, während es aus gelösten Uranylsalzen auch bei sehr starker Verdünnung rotbraunes Uranylferrocyanid abscheidet. Die Reaktion läßt sich bei freier Phosphorsäure, den löslichen phosphorsauren Salzen der Alkalien und alkalischen Erden anwenden, liefert aber nur dann

¹⁾ Sie haben infolge der Adsorption am Filtrierpapier eine etwas geringere Konzentration.

²⁾ $Na_2HPO_4 + UO_2(C_2H_3O_2)_2 = (UO_2)HPO_4 + 2NaC_2H_3O_2$; $Na_2HPO_4 + NH_4C_2H_3O_2 + UO_2(C_2H_3O_2)_2 = (UO_2)(NH_4)PO_4 + 2NaC_2H_3O_2 + HC_2H_3O_2$. Das Verhältnis zwischen Uran und Phosphorsäure ist in beiden Niederschlägen dasselbe.

brauchbare Ergebnisse, wenn sie immer unter annähernd denselben, durch vielfache Versuche ermittelten Bedingungen ausgeführt wird. Insbesondere muß die Uranlösung auf eine der zu analysierenden Verbindung möglichst ähnliche Salzlösung eingestellt werden, weswegen ihre Konzentration auch nicht in Rücksicht auf das Molekulargewicht des Uransalzes, sondern auf die damit zu bestimmende Phosphorsäure gewählt wird. Für die hier vor allem in Betracht kommende quantitative Bestimmung der Phosphorsäure im Harn geht man zu dem Ende von reinstem, kristallisiertem phosphorsaurem Natrium ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} = 358.3$) aus oder besser, weil dieses schnell verwittert und Kohlensäure anzieht, von reinstem Phosphorsalz (Sal microcosmicum $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 209.16$), das ja auch im Harn vorkommt. Man stellt davon eine Lösung her, welche im Liter 5 g, im Kubikzentimeter 0.005 g P_2O_5 ¹⁾ enthält, hätte also, da 1 Mol $\text{P}_2\text{O}_5 = 142$ g 2 Molen = 418.32 g Phosphorsalz entspricht, nach der Proportion $142:418.32 = 5:x$, woraus $x = 14.73$ g des Salzes in Wasser zu lösen und auf einem Liter zu verdünnen.²⁾ Es ist sehr zu empfehlen, sich von der Richtigkeit der Lösung zu überzeugen, indem man 50 cm³ = 0.7365 g Salz in einer gewogenen Platinschale eindampft, den Rückstand glüht, wobei das Phosphorsalz in Natriummetaphosphat NaPO_3 (Mgw. 102.05) übergeht, und wiegt. Man müßte dabei nach der Proportion $209.16:102.05 = 0.7365:x$, woraus $x = 0.3594$ g Rückstand erhalten.³⁾ Die Phosphorsalzlösung kann sowohl zur Einstellung der Uranlösung wie zur Ermittlung des Endpunktes durch Zurückmessen der überschüssig zugesetzten Uranlösung dienen.

Um eine zu dieser Phosphatlösung passende Uranlösung darzustellen, wiegt man 35—37 g Uranylacetat $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit der Handwage ab und löst sie der größeren Haltbarkeit halber unter Zugabe von 4—7 g 30%iger Essigsäure (Acetum concentratum) zu einem Liter.⁴⁾ Man läßt

¹⁾ Man berechnet in den Analysen die Phosphorsäure stets nach älterer Art als Anhydrid.

²⁾ Vgl. Anm. 2. S. 474.

³⁾ Wendet man zur Einstellung eine Lösung von phosphorsaurem Natrium an, so muß der Gehalt der letztern an P_2O_5 erst gewichtsanalytisch festgestellt werden. Man versetzt 20 cm³ der Lösung nach Zusatz von etwas Wasser unter stetem Umrühren tropfenweise mit 10 cm³ Magnesiamischung, welche man erhält, wenn man 55 g kristallisiertes Chlormagnesium und 70 g Salmiak in 1 l 2 1/2 %igen Ammoniaks löst und die Lösung nach mehrtägigem Stehen filtriert. Den nach der Gleichung $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{MgCl}_2 = \text{MgNH}_4\text{PO}_4 + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ sich bildenden Niederschlag filtriert man nach zwölfstündigem Stehen durch ein Filter von bekanntem Aschengehalt ab, wäscht ihn mit 2 1/2 %igem Ammoniak, bis Silbernitratlösung in einer mit Salpetersäure angesäuerten Probe keine Chlorreaktion mehr anzeigt, trocknet ihn und glüht ihn im Platintiegel erst gelinde, dann über dem Gebläse bis zur völligen Veraschung des Filters. Das Magnesiumammoniumphosphat geht dabei in Magnesiumpyrophosphat $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (Mgw. 222.72) über nach der Gleichung $2\text{MgNH}_4\text{PO}_4 = \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Ist das Gewicht des letzteren = g, so ergibt sich der Gehalt der 20 cm³ Lösung an P_2O_5 (Mgw. 142) aus der Proportion $222.72:142 = g:x$. Selbstverständlich kann auch die Phosphorsalzlösung in dieser Weise quantitativ analysiert werden.

⁴⁾ Nimmt man Uranylнитrat $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ca. 40 g), so sind der Lösung zur Abstumpfung der meist vorhandenen freien Salpetersäure noch etwa 10 g kristallisiertes essigsaures Natrium zuzufügen.

sie einige Tage stehen und filtriert sie dann. Ferner bedarf man noch einer essigsauren Natriumacetatlösung, indem man 100 g kristallisiertes essigsaures Natrium in Wasser löst und nach Zugabe von 100 cm³ 30%iger Essigsäure zu einem Liter auffüllt, und endlich als Indikator einer täglich neu zu bereitenden, konzentrierten Ferrocyankaliumlösung¹⁾, wenn man es nicht vorzieht, das frisch gepulverte Salz unmittelbar zur Probe zu verwenden.

Um die Uranlösung einzustellen, mißt man 20 cm³ Phosphorsalzlösung, welche 0.1 g P₂O₅ enthalten²⁾, ab, versetzt sie in einem Erlenmeyerkolben mit 30 cm³ Wasser und 5 cm³ der Natriumacetatlösung, erhitzt zum Sieden und fügt aus einer Bürette so lange Uranlösung zu, als noch das Entstehen eines Niederschlags zu beobachten ist. Da die Endreaktion auf der Bildung einer braunen Färbung von Uranylferrocyanid beruht, welche neben dem Phosphatniederschlag nicht zu erkennen ist, so setzt man den Indikator nicht der zu untersuchenden Flüssigkeit zu, sondern ermittelt den Endpunkt durch eine Tüpfelprobe. Zu dem Ende läßt man immer je einen halben Kubikzentimeter Uranlösung zufließen, entnimmt dann mit dem knopfartig verdickten Ende eines Glasstabes einen Tropfen, breitet ihn auf einer Porzellanplatte oder einem Teller aus und berührt ihn mit dem spitz ausgezogenen Ende eines Glasstabs, an dem sich etwas Ferrocyankaliumlösung befindet, oder bringt einige Stäubchen des feingepulverten festen Salzes darauf. Sobald alles Phosphat gefällt ist, entsteht an der Berührungsstelle ein schwacher, aber deutlicher rötlichbrauner Fleck. Ist dies eingetreten, so erhitzt man das Ganze nochmals einige Minuten im Wasserbade und wiederholt die Prüfung mit Ferrocyankalium; bleibt die Färbung aus, so ist noch Uranlösung tropfenweise zuzugeben, bis sie zustande kommt. Oder man gibt die Uranlösung im Überschusse bis zum Eintritt einer kräftigen Farbreaktion zu und titriert mit der Phosphatlösung bis zu ihrem Verschwinden zurück, was sich an dem Blasswerden der einzelnen Tüpfelproben gut verfolgen läßt. Da durch das öftere Probeziehen ein merklicher Verlust entstehen kann, so wiederholt man die Titration mit einer zweiten Menge Phosphatlösung in genau der gleichen Weise, gibt aber dann von vornherein so viel Uranlösung zu, als das erstemal eben ausreichte, um noch keine Farbreaktion hervorzurufen, und beginnt erst dann mit den Tüpfelproben. Da die oben hergestellte Uranlösung etwas stärker als notwendig ist, so wird man weniger als 20 cm³ zur Titrierung der 20 cm³ Phosphatlösung (= 0.1 g P₂O₅) brauchen und kann nun die vorzunehmende Verdünnung leicht in der schon mehrfach erläuterten Weise berechnen. Ergibt sich bei nochmaliger Prüfung, daß 20 cm³ Phosphatlösung genau 20 cm³ Uranlösung zur Fällung verbrauchen, so zeigen letztere 0.1 g P₂O₅, 1 cm³

¹⁾ Ferrocyankalium K₄FeCy₆ · 3 H₂O löst sich in 4 Teilen kalten Wassers.

²⁾ Hat die Untersuchung der Phosphorsalzlösung eine kleine Abweichung ergeben, so rechnet man sich die 0.1 g P₂O₅ enthaltende Flüssigkeitsmenge auf Grund der Analyse aus und nimmt diese zur Einstellung.

mithin $0.005\text{ g P}_2\text{O}_5$ an. Die so hergestellten Uranlösungen sind sehr haltbar, müssen aber doch von Zeit zu Zeit nachgeprüft werden. Die Uranacetatlösung ist vor Licht zu schützen, was bei der Urannitratlösung nicht nötig ist.

Beispiel: Es wurden 2.1160 g Phosphorsalz abgewogen, in etwas Wasser gelöst, zu 100 cm^3 verdünnt und nach der Proportion $14.73:1000 = 2.116:x$, woraus $x = 143.6$, durch Zufließenlassen aus einer Bürette auf 143.6 cm^3 gebracht. Werden für 20 cm^3 dieser Lösung, welche $0.1\text{ g P}_2\text{O}_5$ enthalten ¹⁾, 18.7 cm^3 Uranlösung verbraucht, so sind je 18.7 cm^3 der letzteren mit $20 - 18.7 = 1.3\text{ cm}^3$ Wasser zu verdünnen.

Zur Analyse wurden 50 cm^3 eiweißfreien Harns mit 5 cm^3 essigsaurer Natriumacetatlösung versetzt, zum Sieden erhitzt und mit der eingestellten Uranlösung titriert, wozu 15.9 cm^3 notwendig waren, welche $15.9 \cdot 0.005 = 0.0795\text{ g P}_2\text{O}_5$ anzeigen. 1 l Harn enthält daher $1.59\text{ g P}_2\text{O}_5$. Soll der Gehalt in Prozenten angegeben werden, so ist erst das spezifische Gewicht des kalten Harns zu bestimmen. Ist dieses zu 1.0250 gefunden, so wiegen 50 cm^3 Harn $50 \cdot 1.025 = 51.25\text{ g}$. Es gilt dann die Proportion $51.25:0.0795 = 100:x$, woraus $x = 0.15\%$.

¹⁾ Die Richtigkeit der Phosphorsalzlösung war vorher durch Eindampfen und Glühen festgestellt worden.

Die wichtigsten physikalisch-chemischen Untersuchungsmethoden.

Von **Hans Friedenthal**, Nicolassee bei Berlin.

Einleitung.

Die physikalisch-chemischen Untersuchungsmethoden erfordern für eine erfolgreiche Anwendung auf dem Gebiete der Biochemie von dem Arbeitenden die völlige geistige Beherrschung der Grundzüge der theoretischen physikalischen Chemie. Mit der bloßen Kenntnissnahme der Methodik — und wäre diese noch so genau beschrieben — wird es nicht möglich sein, biochemisch wertvolle Resultate zu erzielen. Ein gründliches Studium zum mindesten des Grundrisses der allgemeinen Chemie von *W. Ostwald* oder der „Vorlesungen“ von *van't Hoff* wird dem Studium der Arbeitsmethodik vorangehen müssen. Die Zahl der genauer ausgearbeiteten physikalisch-chemischen Methoden, die auf dem Gebiet der Biochemie Anwendung finden könnten, ist eine so große, daß es nötig erscheint, eine Auswahl zu treffen und nur diejenigen Methoden genau zu beschreiben, deren Kenntnis von jedem Biochemiker gefordert werden muß. Die Methoden der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit und der Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung, zu denen sich in neuester Zeit noch die Methode der Ultrafiltration gesellt hat, müssen von jedem Biochemiker beherrscht werden. Die physikalisch-chemischen Methoden zur Bestimmung der Reaktion tierischer und pflanzlicher Flüssigkeiten und Gewebe werden in einem besonderen Kapitel abgehandelt werden.

An brauchbarer und moderner Literatur über physikalisch-chemische Methodik ist kein Mangel. Es sei an dieser Stelle hingewiesen vor allem auf das Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen von *W. Ostwald* und *R. Luther*, Leipzig, Verlag von Wilhelm Engelmann, dann aber auch auf das Handbuch von *H. J. Hamburger*, Osmotischer Druck und Ionenlehre in den medizinischen Wissenschaften, zugleich Lehrbuch physikalisch-chemischer Methoden, Bergmanns Verlag, Wiesbaden. Die Originalarbeiten zur Ausarbeitung der physikalisch-chemischen Methodik finden sich in *Wiedemanns Annalen* und in der Zeitschrift für physikalische Chemie sowie der Zeitschrift für Elektrochemie. Eine Durcharbeitung

Stromprüfer und für das galvanische Element vertauschen. Auch in diesem Falle besteht Stromlosigkeit, wenn $\frac{a}{b} = \frac{c}{d}$ ist. Welche Art der Schaltung man wählt, ist bei gutem Kontakt der Meßbrücke völlig irrelevant, bei mangelhaftem Kontakt soll nach *Kohlrausch* diejenige Schaltung den Vorzug besitzen, bei welcher die Stromquelle mit dem verschiebbaren Meßbrückenkontakt verbunden ist. Mit Hilfe einer konstanten Stromquelle und eines beliebigen Galvanometers kann man Widerstände mit bekannten Widerständen vergleichen und mit Hilfe der oben angegebenen Verzweigung nach *Wheatstone* auch messen, vorausgesetzt, daß man eine Erwärmung des zu messenden Widerstandes durch den elektrischen Strom, welchen man hindurchsendet, vermeidet. Man verwendet zu Widerstandsmessungen nur schwache Elemente bis höchstens 2 Volt Spannung und läßt den Strom immer nur auf Augenblicke geschlossen. Man schaltet einen federnden Schlüssel in den Drahtkreis, welcher die Stromquelle enthält, ein. Bei wässerigen Lösungen, deren Widerstandsmessungen Aufgabe des Biochemikers ist, kommt nicht nur die Änderung des Widerstandes durch Erwärmung in Frage, sondern auch noch in viel höherem Grade die Polarisierung, d. h. die Änderung der chemischen Zusammensetzung einer Lösung beim Hindurchfließen eines elektrischen Stromes. *Kohlrausch* vermied die Polarisierung während der Widerstandsmessung durch Verwendung von Induktionsströmen und Vertauschung des Galvanometers als Stromprüfer mit dem Telephon. Bei Verwendung von Induktionsströmen wird die Ansammlung von Ausscheidungen an den Elektroden wie überhaupt jede chemische Änderung der durchströmenden Flüssigkeit vermieden. Wenn das magnetische Feld eines Leiters periodische Änderungen durchläuft, so ist die Summe der in einer vollen Periode in einer Richtung erzeugten elektromotorischen Kraft stets gleich Null. Der chemische Effekt eines Stromdurchganges von sehr kurzer Dauer wird durch einen entgegengesetzt gerichteten Strom von gleicher Dauer und genau gleicher Elektrizitätsmenge wieder rückgängig gemacht.

Stromquelle.

Als Stromquelle verwendet man sehr zweckmäßig die kleinen Trockenbatterien für elektrische Taschenlampen oder ein Leclanché-Element. Bei Benutzung eines *Engelmannschen* Rheostaten, der aus abwechselnden Lagen von Kohle und Neusilber besteht, welche durch eine Schraube in verschiedenem Grade aneinander gepreßt werden können, kann man auch die gebräuchlichen Akkumulatorenkästen von 4 Volt als Stromquelle benutzen. Man reguliert die Stromstärke alsdann so, daß das Induktorium eben anspricht.

Induktorium.

Da im Telephon hohe Töne viel besser gehört werden als tiefe, ist ein Unterbrecher vorteilhaft, welcher einen Ton von etwa 300—500 Schwin-

gungen erzeugt. Schwingt der Hammer des Induktoriums sehr langsam, so stellt man unwillkürlich nicht auf den Ton selber, sondern auf seine höheren Obertöne ein. Sehr bewährt haben sich kleine Induktorien mit sogenanntem „Mückenton“, bei welchem das schwingende Stäbchen dem Magneten auf weniger als $5 \times 10^{-2} c$ genähert ist. Der Stromverbrauch ist bei der Kleinheit der bewegten Masse ein minimaler, der Ton für das menschliche Ohr besonders gut hörbar. Durch Anbringung eines Funkentöters am Induktorium verlängert man die Lebensdauer seines Instrumentes. Der Funkentöter besteht aus Glaszylinder mit Hartgummideckel, an welchem 2 Platinbleche $2.5 \times 3.5 c$ in Verbindung mit Polklemmen als Kondensator montiert sind. Der Kondensator, ein solcher ist der Funkentöter, ist beim Gebrauch mit Akkumulatorensäure zu füllen. Um das Geräusch des Induktoriums während der Arbeit zu mindern, stellt man das Induktorium auf 2 Kautschukschläuche und verschließt es in einen Pappkasten (nicht Holzkasten) mit aufklappbarem Deckel. Es ist nicht ratsam, das Induktorium weit vom Arbeitsplatz weg zu verlegen, weil öfters eine Einstellung der schwingenden Feder bei der Häufigkeit der Unterbrechungen nötig wird. Mit gut platinieren Elektroden lassen sich bei Verwendung jedes beliebigen Induktoriums gute Messungen erzielen.

Die Meßbrücke.

Als Meßbrücke findet die Brückenwalze von *Kohlrausch* Verwendung, noch häufiger gestreckte Drähte von $1 \times 10^{+2} c$ Länge mit geteilter Skala. Die Brückenwalze besteht aus einem etwa $3 \times 10^{+2} c$ langen Platindraht oder Platiniridiumdraht, welcher in etwa 10 Windungen auf eine Marmorrolle aufgewickelt ist. Ein Schleifkontakt teilt den Draht in zwei Hälften, deren Verhältnis unmittelbar abgelesen werden kann. Man dreht beim Gebrauch die Rolle, bis im Telephon ein Tonminimum hörbar wird. Die Brückenwalze ist teuer und ihre Genauigkeit nicht unentbehrlich bei sachgemäßer Verwendung der geraden Meßdrähte. Die sehr brauchbare Meßbrücke nach *Ostwald-Luther* besteht aus $1 \times 10^{+2} c$ langem Platiniridiumdraht von $1 \times 10^{-2} c$ Durchmesser und 17 Ohm Widerstand, der auf einen weißen Millimetermaßstab gespannt ist. Ein Hartgummischlitten trägt die Kontaktfeder mit Platinspitze. Man erhält mit dieser einfachen Vorrichtung die allergeauuesten Resultate, wenn man vor Gebrauch mit Hilfe zweier geprüfter Widerstände die Lage der Mitte feststellt und alsdann ohne Verschiebung des Mittelkontaktes durch Stöpselung in einem geprüften *Siemensschen* Widerstandskasten den eingeschalteten Widerstand gleich dem zu messenden Widerstande macht. Das Tonminimum im Telephon zeigt alsdann den Moment an, in dem bei Mittelstellung des Brückenkontaktes der Widerstand im Rheostat gleich dem gesuchten Widerstand ist. Diese Methode besitzt noch den Vorteil, daß sie ohne jede Rechnung die absoluten Widerstandswerte unmittelbar abzulesen gestattet. Man könnte bei diesem Verfahren allerdings die Meßbrücke durch zwei geprüfte genau gleiche Widerstände

ersetzen, aber zur vorläufigen Orientierung über die Größenanordnung des zu messenden Widerstandes ist die verschiebbare Meßbrücke vorzuziehen. Etwaige Fehler, bedingt durch Ungleichmäßigkeiten im Meßdraht, sind bei Benutzung der Brücke in der Mittelstellung ausgeschaltet. Von der Benutzung von Meßbrücken mit unsymmetrisch angebrachter Skala, bei welchen das Ende der Skala in die Mitte des Drahtes verlegt ist, um Raum zu sparen, ist nach eigenen Erfahrungen abzuraten. Bei sehr genauen Messungen ist es gut, die Mittellage des Schleifkontaktes jedesmal vor der Messung mit Hilfe zweier Normalwiderstände zu aichen.

Widerstände.

Von der Genauigkeit der gebrauchten Widerstände ist die Genauigkeit der Leitfähigkeitsmessungen bei Verwendung der Meßbrücke in Mittelstellung unmittelbar abhängig. Man erhält jetzt im Handel so genau geaichte Präzisionsrheostaten mit Stöpselschaltung, daß bei sachgemäßer Reinhaltung der Stöpsel mit Hilfe von Petroleum der Fehler des Rheostaten ein Tausendstel des Sollwertes nicht überschreitet. Für die meisten Zwecke ist ein Kasten von 10^{-1} bis 10^{+4} Ohm ausreichend; höhere Widerstände von 10^6 Ohm bis zu 10^{+8} Ohm werden aus Graphit angefertigt. Die Widerstände sind in den Präzisionsrheostaten nach Art der Gewichtsätze für Wagen angeordnet, so daß es gelingt, in kürzester Zeit jeden beliebigen Widerstand einzuschalten. Von der Sorge über Ungleichheiten des Meßbrückendrahtes, welche früher ein mühsames und zeitraubendes Nachkalibrieren nötig machte, ist man bei Verwendung der Präzisionsrheostaten befreit, besonders wenn man zwei genau gleiche Präzisionsrheostaten verwendet, deren Übereinstimmung die Unversehrtheit der Widerstände sicherstellt. Die Methoden der Meßdrahtkalibrierung sollen deshalb als veraltet an dieser Stelle nicht mehr besprochen werden. Die nötigen Anweisungen dazu gibt in ausführlicher Weise das früher bereits erwähnte Handbuch für physiko-chemische Messungen von *Ostwald-Luther*.

Telephone.

Die üblichen Telephone sind für elektrische Widerstandsmessungen brauchbar, man muß dafür sorgen, daß nicht durch Eisenteilchen, die zwischen die schwingende Platte und den Magnet geraten, das leichte Ansprechen des Telephons verhindert wird. Unter günstigen Umständen geht die Feinheit der Einstellung bis zu 10^{-5} der Brückendrahtlänge, trotzdem in den meisten Fällen das Telephon nicht zum Schweigen zu bringen ist, sondern nur ein Minimum der Tonstärke erreicht wird. Man stellt bei der Widerstandsmessung auf zwei Punkte links und rechts vom Minimum ein, bei welchen der Ton gleich laut erscheint. Der Eigenton des Unterbrechers, welcher schwer durch eine Einschachtelung des Induktoriums unhörbar gemacht werden kann, erschwert bei Verwendung nur eines Telephons die Erkennung des Tonminimums. Der Verfasser verwendet deshalb

Widerstand oder die Kapazität des Gefäßes auf eine runde Zahl bringen kann. Genauere Messungen erzielt man mit Gefäßen mit unveränderlicher Kapazität. Achtet man beim Einkauf darauf, daß die gläsernen Elektrodenhalter wirklich starr miteinander verbunden sind, und daß die Dicke der Platinbleche ein Verbiegen des Metalles ausschließt, so kann man jahrelang bis auf ein Promille konstante Kapazitäten desselben Gefäßes beobachten und sich mit halbjähriger Aichung der Gefäße begnügen. Die Form der Elektroden und der Gefäße ist bei Beobachtung der oben angegebenen Vorsichtsmaßregeln gleichgültig. Sehr konstant in ihrer Kapazität, aber dafür nicht ganz leicht zu reinigen, sind die Tauchelektroden von *Kohlrausch* (Fig. 522), Glasgefäße mit Ein- und Austrittslöchern für die zu messende Flüssigkeit und im Innern angebrachten Platinblechen. Man muß bei ihrer Verwendung größere Flüssigkeitsmengen zur Messung zur Verfügung haben und auf die Binnenreinigung ganz besondere Sorgfalt verwenden, erzielt aber dafür sehr genaue Resultate. Der Biochemiker wird öfter als der Physiker in die Lage kommen, an ganz geringen Flüssigkeitsmengen Leitfähigkeitsmessungen ausführen zu müssen. Seit 10 Jahren verwendet Verfasser zu diesem Zwecke kleine, selbstge-



Fig. 517.



Fig. 518.



Fig. 519.



Fig. 520.



Fig. 521.



Fig. 522.

fertigte Gefäße mit nur 1 cm³ Inhalt, deren Kapazitätskonstanz trotz der drahtförmigen Elektroden sehr befriedigte (Fig. 521). Jetzt sind derartig kleine Widerstandsgefäße bereits im Handel zu haben und ihre Anschaffung für biochemische Untersuchungen sehr zu empfehlen. Messungen, die sich über mehrere Jahre erstreckten im Laboratorium des Verfassers, ergaben für ein Paar *Kohlrausch*-Versenkelektroden $C = 0.15537 \pm 0.00045$, für ein offenes Elektrodengefäß nach *Ostwald* zum Umrühren des Inhaltes mit den Blechelektroden eingerichtet (Fig. 518) $C = 0.52271 \pm 0.0025$ und für die selbstgefertigten Tauchelektroden mit 1 cm³ Flüssigkeitsinhalt, bei dem die Platindrähte in den Bauch einer 1 cm³-Vollpipette eingeschmolzen waren, $C = 0.78525 \pm 0.0035$. Die Genauigkeit der Leitfähigkeitsmessungen ist auch bei Verwendung von 1 cm³ Flüssigkeit völlig ausreichend. Man vergesse beim Arbeiten mit kleinen Flüssigkeitsmengen nicht, die Erwärmung durch den Meßstrom auf das geringst mögliche Maß zurückzudämmen durch Verwendung ganz schwacher

Stromquellen und ganz kurzer Beobachtungszeiten. Die Tauchelektroden bedürfen einer sehr langen Zeit, einer noch längeren Zeit die Pipettenelektroden für den Temperatenausgleich mit dem umgebenden Bade.

Bei offenen Elektrodengefäßen fand es Verfasser in einzelnen Fällen praktisch, die Temperatur des Inhaltes durch kleine, in Zehntelgrade geteilte, geprüfte Normalthermometer mit einer Skala von nur 5° Länge zu messen, welche während der Widerstandsmessung in der Lösung eingetaucht bleiben. Eine etwaige Erwärmung der Flüssigkeit durch die Wechselströme wird alsdann sofort sichtbar und meßbar und die Verwendung eines Bades kann umgangen werden. Ein Laboratorium, in welchem häufig maßgebliche Widerstandsmessungen ausgeführt werden sollen, tut gut, sich einen Satz solcher geprüfter Normalthermometer anzuschaffen, dessen Meßbereich von 0° bis 50° reicht. Bei Verwendung von Thermostatbädern zur Erwärmung der Elektrodengefäße kommt man allerdings mit einem einzigen genau geachten Normalthermometer mit Zehntelteilung der Grade aus, aber die Dauer der Versuche ist sehr verlängert und kleine Fehler durch unbeachtete Erwärmung der zu messenden Flüssigkeit sind nicht ausgeschlossen.

Platinieren der Elektroden.

Mit unplatinieren Elektroden ist ein brauchbares Tonminimum für gewöhnlich nicht zu erzielen. Man taucht die Elektrodenbleche zunächst in konzentrierte Kalilauge, dann in Wasser, dann in starke Salpetersäure und spült nochmals mit Wasser nach. Den Platinüberzug stellt man her, indem man bei mäßiger Gasentwicklung einen elektrischen Strom durch die Elektroden sendet, in einer Lösung, welche 3% des käuflichen Platinchlorids und zugleich 0.025% Bleiacetat enthält. Mit 4 Volt Spannung erreicht man die passende Stromdichte zur Platinierung. Die *Lummer-Kurlbaumsche* Platinierungsflüssigkeit ist käuflich zu haben. In kurzer Zeit bedecken sich die Elektroden bei wiederholter Stromumkehrung gleichmäßig mit einem samt-schwarzen Überzug von fein verteiltem Platinmohr. Nach 4 bis 8 Minuten ist die Platinierung vollendet. Der Bleizusatz verbessert die Elektrodenwirkung um das Fünf- bis Zehnfache. Nach dem Platinieren sind die Elektroden in fließendem Wasser gründlich abzuspülen und in 1% iger Kochsalzlösung durch einen Strom von 4 Volt Spannung zu lebhafter Wasserstoffentwicklung anzuregen. Die beiden Elektroden verbunden, müssen dabei die Kathode, ein drittes Platinblech die Anode bilden. Das beim Platinieren vom Platinmohr absorbierte Chlor wird dadurch reduziert und in leicht entfernbare Salzsäure verwandelt. Das letzte Auswaschen der platinieren Elektroden geschieht in Leitfähigkeitswasser und wird fortgesetzt, bis die Leitfähigkeit des Wassers durch Eintauchen der Elektroden sich innerhalb 5 Minuten nicht mehr ändert.

Man bewahrt die gut platinieren Elektroden in Wasser auf, da sie beim Eintauchen in der Luft sich manchmal schwer wieder benetzen. Eintauchen in eine Lösung, worin elektrisches Entwickeln von Wasserstoff steht, die

Benetzbarkeit meist rasch wieder her, sonst müssen die Elektroden von neuem platinert werden. Platinierte Elektroden absorbieren so stark Alkalien und Säuren, daß bei sehr verdünnten Lösungen Fehler entstehen können, wenn man geringe Mengen von Flüssigkeit verwendet. Wiederholtes Erneuern der Meßflüssigkeit ist in diesem Falle ratsam, da blanke Elektroden, welche nicht absorbieren, nur schwer ausreichende Tonminima erzielen lassen. Die Widerstandsgefäße wähle man aus Quarz oder Jenenser Glas und dämpfe sie vor Gebrauch in strömendem Dampfe tüchtig aus, wenn sie aus gewöhnlichem Glase bestehen. Der Dämpfapparat nach *Abegg* besteht aus einer Kochflasche mit in den Kork eingesetztem Glastrichter. In seinem Innern trägt der Glastrichter ein eingestecktes Glasrohr nebst einem zweiten englumigen kurzen Glasröhrchen. Steckt man die zu reinigende Glasflasche über das lange Glasrohr im Innern des Trichters und bringt das Wasser in der Kochflasche zu lebhaftem Sieden, so spült der entstehende Dampfstrahl das zu reinigende Gefäß aus und löst alle leicht löslichen Teile der Glasoberfläche aus. Das herabfließende Wasser gelangt durch das kurze Seitenröhrchen wieder in die Flasche. Nach viertelstündigem Ausdämpfen bläst man das reine Glasgefäß mit Hilfe eines Blasebalges trocken. Gefäße aus schlechtem Glase kann man durch Überziehen mit geschmolzenem Paraffin für Leitfähigkeitsmessungen in der Kälte brauchbar machen. Weil der gemessene Widerstand nicht ganz allein von dem Widerstand der Lösung abhängt, sondern auch von dem Widerstand der Zuleitungsdrähte, so wählt man in beiden Stromkreisen genau gleich lange Zuleitungsdrähte von gleichem Querschnitt. Ein Kupferdraht von $10^{+2}c$ Länge und $10^{-1}c$ Dicke besitzt nur einen Widerstand von $\frac{1}{50}$ Ohm. Es werden alle Fehler schon bei annähernd gleicher Länge der Zuleitungsdrähte vermieden, man braucht daher den Widerstand der benutzten Drähte nicht zu kennen und nicht in Rechnung zu ziehen.

Leitfähigkeitswasser.

In großen Glasballons ist doppelt destilliertes Wasser im Handel erhältlich, welches eine Leitfähigkeit von etwa 6×10^{-7} bis 1×10^{-6} aufweist, wenn mit genügender Sorgfalt der Korken mit dem Abflußrohr aufgesetzt wird und die neu eintretende Luft durch ein Natronkalkrohr von Kohlensäure befreit wird.

Die Selbstbereitung von Leitfähigkeitswasser kostet ein Vielfaches, ohne die gleiche Sicherheit guter Ergebnisse zu bieten. Destilliert man Wasser erst über Ätznatron, dann über Phosphorsäure, so befreit man es von flüchtigen Säuren und von Ammoniak, muß aber das Hinzutreten neuer Kohlensäure aus der Luft sorgfältig verhindern. Bringt man gewöhnlich destilliertes Wasser zum Gefrieren und gießt die Hälfte als flüssigen Rest fort, so kann man die Leitfähigkeit erheblich herabsetzen. Allerreinstes Wasser besitzt eine Leitfähigkeit von 4×10^{-8} . In Berührung mit Luft kann man allerhöchstens 6×10^{-7} erreichen. Mit Wasser vom

Leitvermögen 1×10^{-6} lassen sich sehr genaue Bestimmungen ausführen. Die Reinigung von Wasser durch Hindurchleiten von Luft, welche durch ein meterlanges Natronkalkrohr von Kohlensäure befreit ist, ist umständlich und führt nicht immer zum Ziel, manchmal verschlechtert sich das benutzte Wasser, weil die Kohlensäure nicht die einzige Verunreinigung der Laboratoriumsluft zu sein pflegt. Man hat es übrigens in der Hand, das Leitvermögen von mäßigem Wasser zu bestimmen und von dem Leitvermögen der mit dem Wasser bereiteten Lösung abzuziehen. Dann erhält man die Leitfähigkeit der Lösung in reinem Wasser annähernd genau. Die Änderung des Leitvermögens des Wassers mit der Temperatur kann man im Mittel auf 2% für jeden Celsiusgrad annehmen.

Thermostaten.

Die meisten Leitfähigkeiten sind für 18° oder für 25° C bestimmt worden, für den Biochemiker hat noch die Bestimmung bei 38° in vielen Fällen erhöhtes Interesse. Hat man große Flüssigkeitsmengen zur Verfügung, so genügt es, während der Widerstandsmessung durch ein hineingehängtes Normalthermometer die Temperatur ohne äußeres Flüssigkeitsbad zu bestimmen, im anderen Falle muß man Flüssigkeitsbäder mit konstant gehaltener Temperatur verwenden. Besitzt das Laboratorium elektrischen Anschluß, so kann man durch Glühlampen sehr rasch konstante Wassertemperaturen erzielen ohne jede Regulierung; für Präzisionsmessungen dienen große Wasserbäder mit Gasheizung oder elektrischer Heizung, bei welchen durch Regulatoren die Wärmezufuhr bei Erreichung der gewünschten Temperatur abgestellt wird. Die Thermostaten haben den Übelstand, daß sie große Wasserdampfmengen entsenden und die Luft mit halbverbranntem Gase und Quecksilberdampf verschlechtern.

Verfasser schlägt daher vor, die Thermostaten durch eine ins Wasser gelegte elektrische Kochplatte, bei welcher die Heizdrähte durch Einbettung in Emaille geschützt sind, zu erwärmen und durch vorgelegten Widerstand die gewünschte Temperatur, welche konstant gehalten werden soll, zu regeln. Eine Rührvorrichtung, getrieben durch einen Heißluftmotor oder einfacher durch ein leichtes Windrad, sorgt für ausgiebige Durchmischung der Badflüssigkeit. Wie genau die Temperaturen festgestellt werden müssen bei exakten Messungen, ersieht man aus der Feststellung, daß die meisten Elektrolyte bei 1° Temperatursteigerung ihr Leitvermögen um etwa 2% verbessern. Es sei daher an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß auch geprüfte Thermometer ihren Nullpunkt ändern und daher jedes Semester nachgeprüft werden müssen, und daß es sehr schwer, wenn nicht unmöglich ist, ohne Verwendung mehrerer neugeprüfter Thermometer eine Temperatur auf ein Hundertstel Grad genau zu definieren. Bei Gefrierpunktsbestimmungen wird der Neuling gewöhnlich zuerst darauf aufmerksam, wie schwierig es ist, selbst den Gefrierpunkt reinsten Wassers auf ein Hundertstel Grad genau zu reproduzieren. Die Abweichungen verschie-

Wird jetzt das Telephongeräusch bei der kleinsten Verschiebung des Schleifkontaktes nach links oder rechts lauter, so ist die Widerstandsbestimmung beendet und der gesuchte Widerstand der Flüssigkeit gleich dem Widerstand im Rheostaten. Alle Rechenfehler sind damit ausgeschaltet. Bestimmt man jetzt auf gleiche Weise den Widerstand bei einer anderen Temperatur und findet eine Verminderung des Widerstandes um 2% auf einen Celsiusgrad, so hat man eine verstärkte Sicherheit, daß alle benutzten Vergleichsmaße in brauchbarem Zustande sich befanden. Stellt man das Widerstandsgefäß in einen Thermostaten, so dauert es geraume Zeit, bis eine Temperaturkonstanz im Meßgefäß eintritt, man tut daher gut, bei Bestimmung mehrerer Lösungen mehrere Widerstandsgefäße in den Thermostaten gleichzeitig einzustellen.

Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit einer Lösung aus einer Widerstandsmessung.

Mit der experimentellen Bestimmung des Widerstandes einer Lösung in einem Gefäße von bekannten Dimensionen sind alle Daten zur Berechnung der Leitfähigkeit dieser Lösung gegeben. Die Leitfähigkeit eines Raumteiles ist gleich dem reziproken Wert seines Widerstandes. Als Einheit der Leitfähigkeit bezeichnet man die Leitfähigkeit eines Körpers, von dem eine Säule von 1 cm Länge und 1 cm² Querschnitt den Widerstand von 1 Ohm besitzt. Die Widerstandskapazität des Meßgefäßes ist diejenige Größe, welche angibt, welchen Widerstand eine Lösung, deren Leitfähigkeit gleich der Einheit ist, in diesem Gefäße haben würde. Hat eine Lösung, welche sich zwischen zwei Elektroden von 1 cm Entfernung und je 1 cm² Oberfläche befindet, einen Widerstand von $\frac{1}{K}$ Ohm, so ist das Leitvermögen dieser Lösung gleich K. Um die Widerstandskapazität des Meßgefäßes zu bestimmen, braucht man nur den Widerstand W einer Lösung von bereits bekanntem Leitvermögen K in dem Gefäße zu bestimmen. Ermittelt man den Widerstand einer Lösung von bekanntem Leitvermögen K im Meßgefäß zu W Ohm, so ist die Widerstandskapazität dieses Gefäßes $C = K \times W$. Diese Widerstandskapazität des Gefäßes ist mit Hilfe mehrerer Standardlösungen genau zu bestimmen. Nehme ich eine andere Lösung, so verhalten sich die Leitvermögen umgekehrt wie die beobachteten Widerstände, d. h. $\frac{K_1}{K} = \frac{W}{W_1}$ oder $C = K \times W$. $K_1 = \frac{K \cdot W}{W_1}$ oder $K_1 = \frac{C}{W_1}$. Kenne ich daher C und messe den Widerstand einer Lösung in demselben Gefäß (W_1), so kann ich deren spezifische Leitfähigkeit (K) berechnen.

Normalflüssigkeiten zur Bestimmung der Widerstandskapazität der Meßgefäße.

Als Eichflüssigkeit eignet sich vorzüglich Chlorkaliumlösung von bekanntem Gehalt. Enthält eine Lösung bei 18° C 74.60 g KCl (also 74.57 g

in Luft mit Messinggewichten gewogen) in r Litern, so ist ihre spezifische Leitfähigkeit K nach *Ostwald-Luther*, Handbuch, S. 407:

$t = 0^\circ$	$r=1$	$r=10$	$r=50$	$r=100$
	$K=0.0654$	$K=0.00716$	$K=0.001522$	0.000776
$t=10^\circ$	0.0832	0.00934	0.001996	0.001019
$t=18^\circ$	0.0983	0.01120	0.002399	0.001224
$t=25^\circ$	0.1118	0.01289	0.002768	0.001412

Man verwende *Kahlbaumsches* Präparat und addiere bei sehr genauen Messungen zu den Zahlen für $\frac{1}{50}$ n- und $\frac{1}{100}$ n-KCl noch die spezifische Leitfähigkeit des benutzten Wassers. Vor der Wägung wird das Salz mit absolutem Alkohol von Feuchtigkeit befreit und durch Erwärmen getrocknet.

Sehr praktisch fand Verfasser die Darstellung des Temperaturganges der benutzten $\frac{n}{50}$ -Chlorkaliumlösung auf Millimeterpapier in einer Kurve, welche die Leitfähigkeiten bei den Zwischentemperaturen sofort abzulesen gestattet. Rechenfehler werden bei diesem graphischen Verfahren vermieden. Die Kurve der Leitfähigkeiten bei den obigen Temperaturen ist eine gerade Linie, die Ablesung daher die denkbar einfachste.

Kohlrausch empfahl verschiedene haltbare Normallösungen:

1. Schwefelsäure. 206 cm^3 der käuflichen reinen, konzentrierten Schwefelsäure werden in Wasser gegossen und mit Wasser auf 1 l verdünnt. K_{18} = Leitvermögen bei 18°C 0.7398 .

2. Magnesiumsulfatlösung 424 g trockenes $(\text{MgSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O})$ Bittersalz zu 1 l aufgelöst. $K_{18} = 0.04922$.

3. Gesättigte Gipslösung. 1 g auf 1 l Wasser $K_{18} = 0.001891$.

4. Gesättigte Chlornatriumlösung. 360 g NaCl in 1 l Wasser $K_{18} = 0.2161$.

Verdunstungen beeinflussen die Leitfähigkeit obiger Lösungen nicht wesentlich, da diese ein Maximum der Leitfähigkeit bei diesen Konzentrationen aufweisen. Es empfiehlt sich der Selbstkontrolle halber, die Kapazität der Widerstandsgefäße mit mehreren dieser Lösungen zu bestimmen.

Außer der spezifischen Leitfähigkeit von Lösungen vergleicht man die Äquivalentleitfähigkeit verschiedener Stoffe. Die Konzentration wird alsdann angegeben durch die Zahl der Äquivalente in der Volumeinheit, d. h. im Kubikzentimeter. Das Äquivalentleitvermögen einer Lösung wird mit A bezeichnet, γ bezeichnet die Zahl der Grammäquivalente in 1 cm^3 Lösung, $\varphi = \frac{1}{\gamma}$ das Volum der Lösung in Kubikzentimetern, welches ein Grammäquivalent enthält. Dann lautet die einfache Formel zur Bereitung der Äquivalentleitfähigkeit A ,

$$A = \frac{C}{\gamma \cdot W}.$$

C ist die oben beschriebene Widerstandskapazität des Meßgefäßes. W der experimentell ermittelte Widerstand der Lösung in Ohm bei Mittelstellung

der Brücke. Die älteren Einheiten sollen an dieser Stelle nicht mehr besprochen werden, es sei hier nur angegeben, daß man das Äquivalentleitvermögen A einer Lösung findet bei Angabe von u = dem molekularen Leitvermögen, wenn man letzteres mit $10^{+7} \times 1.063$ multipliziert, doch gilt diese Umrechnung nur für diejenigen Substanzen, deren Äquivalentleitvermögen gleich dem molekularen Leitvermögen ist. Nähere Angaben über die älteren Werte findet man in *Hamburger*, I, S. 124.

Will man die Konzentration einer 1%igen Kochsalzlösung in Äquivalenten angeben, so berechnet man zunächst das Gewicht eines Äquivalentes Kochsalz in Gramm, $35.5\text{ g} + 23\text{ g} = 58.5\text{ g}$. Eine 1%ige Lösung enthält im Kubikzentimeter $\frac{1}{58.5 \times 100} = 0.000171$ Grammäquivalente.

Bestimmung des Temperaturkoeffizienten einer Lösung.

Unter dem Temperaturkoeffizienten versteht man das Verhältnis des Zuwachses des Leitvermögens bei einer Temperaturerhöhung um 1°C zu dem ganzen Leitvermögen. Das Leitvermögen ändert sich allerdings nicht immer gleichmäßig mit der Temperatur, aber für kleinere Temperaturintervalle kann man Gleichmäßigkeit voraussetzen. Nennen wir die Leitfähigkeit bei der Temperatur t_0 , K_0 und bei der Temperatur t_1 , K_1 , so ist der Temperaturkoeffizient $C_t = \frac{1}{K_0} \cdot \frac{K_1 - K_0}{t_1 - t_0}$. Hat man das Äquivalentleitvermögen bei einer bestimmten Temperatur so ermittelt und will den Wert des Leitvermögens bei einer anderen Temperatur wissen, so bedient man sich der allgemeinen Formel $K_t = K_0(1 + c_t \cdot x t)$. Der Temperaturkoeffizient ist von der Verdünnung der Lösungen in sehr geringem Grade abhängig und bei einer ganzen Reihe der wichtigsten tierischen und pflanzlichen Säfte ist er nicht bekannt. Wer sich praktisch mit Leitfähigkeitsbestimmungen beschäftigt, findet alle wissenswerten Daten in dem Buch von *F. Kohlrausch* und *L. Holborn*, Das Leitvermögen der Elektrolyten insbesondere der Lösungen. Leipzig, B. G. Teubners Verlag. Es wurde deshalb von einem Abdruck von Tabellen an dieser Stelle Abstand genommen.

Ausführung von Gefrierpunktsbestimmungen.

Neben der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von Lösungen findet die Bestimmung des osmotischen Druckes von Lösungen mit Hilfe der Methode der Gefrierpunktsbestimmungen so allgemeine Anwendung, daß die Kenntnis der Ausführung von Gefrierpunktsbestimmungen von jedem biochemisch Arbeitenden verlangt werden muß.

Die Methode basiert auf der Tatsache, daß gelöste Stoffe den Gefrierpunkt von Flüssigkeiten herabsetzen, und zwar ist im Idealfall die Erniedrigung proportional der Zahl der gelösten Grammoleküle Substanz.

Temperatur t Grad] $P_t = 2.314 \times 10^{+7} \left(1 + \frac{t}{273}\right)$. Gewöhnlich findet man die Angabe, daß der osmotische Druck bei 0° 22.34 Atmosphären beträgt, wenn nämlich ein Grammolekül im Liter gelöst wird. Für die Flüssigkeiten der Warmblüter wäre es praktisch, den osmotischen Druck stets für 38° , also für die Durchschnittstemperatur der Warmblüter zu berechnen.

Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Wassers ist experimentell zu $1.85 \times 10^{+4}$ bis $1.89 \times 10^{+4}$ bestimmt worden. *Van't Hoff* lehrte die Gefrierkonstante für jedes Lösungsmittel K zu berechnen, wenn die absolute Gefriertemperatur T desselben und die latente Schmelzwärme in Kalorien W bekannt ist. Thermodynamische Erwägungen führten ihn zu der Formel

K (die Gefrierpunktskonstante) $= \frac{19.991 T^2}{W}$. Berechnen wir darnach die

molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Wassers, so müssen wir setzen

$T = 273$ $W = 80$, $K = \frac{19.91 \times (273)^2}{80} = 18.500$. Für Arbeiten mit den

Beckmannschen Apparaten mit nicht ganz unbeträchtlicher Unterkühlung erhält man nach Versuchen des Verfassers mit der Konstanten 18.900 die genauesten Resultate. Für jedes andere Lösungsmittel läßt sich nach der obigen Formel die Gefrierkonstante berechnen oder, falls diese experimentell ermittelt wurde, die latente Schmelzwärme berechnen. Die Genauigkeit der Molekulargewichtsbestimmungen wird um so größer, je größer die Gefrierkonstante, je kleiner also die Schmelzwärme des Lösungsmittels ist. Wasser besitzt die kleinste Gefrierkonstante unter den üblichen Lösungsmitteln und erfordert daher die größte Präzision bei der Ausführung der Gefrierpunktsbestimmungen.

Ausführung von Gefrierpunktsbestimmungen.

Am häufigsten kommt der Biochemiker in die Lage, in wässriger Lösung Gefrierpunktsbestimmungen auszuführen. Das Instrument, welches die Grundlage für die Genauigkeit der Messungen abgibt, ist das leider etwas veränderliche Thermometer. Da die elektrischen Einheiten sich viel leichter genau reproduzieren lassen als Temperaturen, ist auch die Methode der elektrischen Leitfähigkeitsmessung bedeutend leichter zu großer Genauigkeit zu treiben als Gefrierpunktsbestimmungen. Hat man ein Thermometer in Hundertstelgrade geteilt, so daß man bei Ablesen mit der Lupe die Tausendstel schätzen kann, von der Reichsanstalt mit amtlichem Prüfungsschein versehen, so dauert die Sicherheit, konstanten Nullpunkt des Instrumentes zu bewahren, nur kurze Zeit, selbst wenn man grobe Temperaturschwankungen durch Aufbewahren des Instrumentes in einem Keller vermeidet. Die großen Quecksilbermassen der *Beckmannschen* Thermometer oder gar von solchen, bei welchen einzelne Grade in Tausendstel geteilt sind, lassen sehr leicht Nullpunktsschwankungen von einigen Tausendsteln

Einsetzen der bekannten Konzentration (p) und der ermittelten Gefrierpunktserniedrigung Δ sich berechnen läßt. Eine Abweichung unter 2% des theoretischen Molekulargewichtes bei nicht dissoziierenden Substanzen ist als Beweis für richtige Handhabung des einfachen Gefrierapparates anzusehen. Man kann gleich bei diesen ersten orientierenden Versuchen sich davon überzeugen, ob man eine größere Annäherung an den theoretischen Wert erhält, wenn man als Konstante des Apparates 18.900 oder, wenn man 18.500 wählt.

Als experimentelle Schwierigkeiten bei Ausführung der Gefrierpunktsbestimmungen in der obigen einfachen Form kommen in Betracht: Versagen der Eisabscheidung bei Erreichung der Temperatur des Außenzylinders, also unbeabsichtigt starke Unterkühlung und ferner Hängenbleiben des engen Quecksilberfadens im Thermometer an einer falschen Stelle. Die erstgenannte Schwierigkeit wird durch das sogenannte Impfen der Innenflüssigkeit beseitigt. Zu diesem Zwecke ist den Gefrierapparaten ein kleiner Impfstift beigegeben, bestehend aus einem Glasröhrchen mit einem Wattebäuschchen als Spitze. Tränkt man diese Watte mit etwas Wasser und senkt den durch ein Außenrohr geschützten Impfstift in die Kältemischung, so gefriert das Wasser im Wattebausch und veranlaßt bei Berühren des Platinrührers mit den Eiskristallen und Versenken des Rührers in die unterkühlte Lösung momentane Eisausscheidung, d. h. den Beginn des Gefrierens. Man hat es mit Hilfe des Impfstiftes also in der Hand, bei welcher Temperatur man die Unterkühlung der Versuchslösung unterbrechen will. Gegen das Hängenbleiben des Quecksilberfadens im Thermometerrohr schützt gelindes Klopfen des Thermometers auf die Endkugel mit einem Korkhammer. Bei einigen käuflichen Gefrierapparaten wird durch ein elektrisches Rührwerk der Platinrührer in gleichmäßige Bewegung gesetzt und zugleich das Klopfen auf das Thermometer durch einen Korkhammer betätigt. Unbedingt notwendig sind diese mechanischen Hilfsmittel bei Ausführung einfacher Messungen aber nicht.

Präzisionsmessungen der Gefrierpunktserniedrigung.

Präzisionsmessungen der Gefrierpunktserniedrigung bis auf einige Tausendstel Grade Genauigkeit erfordern eine viel kompliziertere Apparatur als bisher beschrieben. Das einfachste Hilfsmittel, eine erheblichere Genauigkeit zu erzielen, ist, wie oben angegeben, die Verwendung zweier Apparate von gleichem Bau. Die Verwendung großer Mengen von Lösung bewirkt ebenfalls konstante Gefriertemperaturen. Vor allem ist aber auf genaue Beobachtung und Konstanz der Außentemperatur Gewicht zu legen sowie auf Innehaltung einer ganz geringen Unterkühlung und einer sehr geringen Differenz der Temperaturen zwischen Außengefäß und gefrierender Lösung. Die Außenthermometer sollen bei Präzisionsmessungen in Zehntelgrade geteilt und ebenfalls geprüft sein. Wodurch die Temperaturkonstanz im Innengefäß erzielt wird, ist gleichgültig. Bei einem Teil der Apparate (Fig. 526) wird

der schnellen Lösung der Pastillen wegen auch anzuraten. Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß man durch Auflösen gewisser Salze in Wasser, z. B. von Ammoniumnitrat oder von Rhodankalium, sich bei Mangel an Eis oder Schnee jederzeit Kältelösungen bereiten kann, die sofort die Ausführung von Gefrierpunktsbestimmungen ermöglichen. Rohes (technisches) Salz ist hierfür ausreichend, und man kann nach Ausführung des Versuches durch freiwilliges Verdunsten der Salzlösung an warmen Orten das benutzte Salz wiedergewinnen und immer von neuem zur Bereitung von Kältelösungen verwenden. Mischt man 100 Teile Wasser von 10° mit 150 Teilen Rhodankalium, so erhält man eine Lösung von -23.7° , mit 250 Teilen Chlorcalcium (in jedem Laboratorium vorhanden), so sinkt die Temperatur auf -12° , mit 75 Teilen Salpeter auf -5° . Mischt man Schwefelsäure, $\text{H}_2\text{SO}_4 + 28 \text{H}_2\text{O}$ (66%), mit Schnee zu gleichen Teilen, so sinkt die Temperatur der Lösung bis auf bestenfalls -37° und bleibt auf diesem Punkt konstant, bis aller Schnee geschmolzen ist. Verwendet man mehr Schnee, so ist die erzielte Kälte geringer, aber ebenfalls bis zur völligen Lösung konstant. Man kann zu diesen Kältemischungen ganz verunreinigte und gebrauchte Reagenzien verwenden. Das Abdampfen der Lösungen über Feuer zur Wiedergewinnung der Kältesalze ist nicht lohnend. Die Schwefelsäure wird bei Verwendung von Schnee am besten durch den Schnee auf etwa 0° vorgekühlt. Namentlich für den Biochemiker wird es von Wichtigkeit sein, bei Verwendung von kalten Salzlösungen stets innerhalb einer Viertelstunde Gefrierpunktsbestimmungen an den so leicht veränderlichen tierischen Flüssigkeiten ausführen zu können.

Bestimmung der Siedepunktserhöhung von Lösungen.

In der gleichen Weise, wie der Gefrierpunkt eines Lösungsmittels durch Lösung fester Substanzen herabgesetzt wird, und zwar proportional der Menge gelöster Substanz, und um gleiche Beträge für äquimolekulare Mengen verschiedener Stoffe, wird auch der Siedepunkt eines Lösungsmittels heraufgesetzt, d. h. das Sieden einer Flüssigkeit erschwert nach den gleichen Gesetzen. Die gleichen Formeln dienen der Berechnung des Molekulargewichts oder des osmotischen Druckes aus einer experimentell gefundenen Siedepunktserhöhung oder Gefrierpunktserniedrigung. $M = \frac{K \cdot p}{\Delta}$.

M ist das Molekulargewicht, p das Gewicht der gelösten Substanz in Prozenten (Gramm in 100 cm^3), Δ die gefundene Siedepunktserhöhung. Die Molekularkonzentration der Lösung, d. h. Zahl der Grammküle im Kubikzentimeter

$c_1 = \frac{\Delta}{K}$. Die Siedepunktskonstante eines Lösungsmittels wird entweder

experimentell ermittelt durch Beobachtung der Siedepunktserhöhung einer Lösung von bekannter Molekularkonzentration oder nach *van't Hoff* be-

rechnet nach der Formel $K = \frac{19.991 T^2}{W}$, worin T die absolute Temperatur,

W die latente Verdampfungswärme des Lösungsmittes bezeichnet. Für Wasser ist $T = 373$, $W = 545$, daraus berechnet ist K zu 5100. $K = 5100$ bedeutet, daß eine Lösung, welche ein Grammolekül im Kubikzentimeter enthielte, eine Siedepunkterhöhung von 5100° erleiden würde, wenn nämlich für konzentrierte Lösungen die Gesetzmäßigkeiten noch Geltung hätten. Der osmotische Druck P einer Lösung von bekannter Siedepunkterhöhung Δ bei der absoluten Temperatur T beträgt $P = \frac{8.47 \times 10^{-4} T \cdot \Delta}{K}$.

Der Druck ist hierbei gemessen in Gramm pro Quadratzentimeter. In Atmosphären berechnet sich

$$P \text{ zu } P = \frac{0.08 \Delta T}{K},$$

wenn, wie es oft geschieht, die Konzentration in Liter und nicht in der Volumeneinheit (Kubikzentimeter) angegeben wird. Man findet nun, daß in einigen Lösungsmitteln nicht das geforderte bekannte Molekulargewicht erhalten wird, sondern die Siedepunktbestimmung ist kleiner als der berechneten Molenzahl entspricht. Man hilft sich in diesem Falle mit der Annahme, daß eine Assoziation mehrerer Moleküle stattgefunden hat und findet dann den Assoziationsgrad nach der Formel

$$\alpha = \frac{M \text{ gefunden} - M \text{ theoretisch}}{M \text{ gefunden}} \times \frac{n-1}{n}.$$

Hierin bezeichnet M das Molekulargewicht und n die Zahl der Teil-molekel in einem assoziierten Molekül.

Der Assoziationsgrad α bezeichnet das Verhältnis der Zahl der assoziierten Moleküle zu der Summe der assoziierten und nicht assoziierten Moleküle. Die hydroxyl- und karboxylhaltigen aliphatischen Verbindungen haben starke Neigung, in Kohlenwasser-

stoffen gelöst, polymere Stoffe zu bilden, in wässriger Lösung bildet der umgekehrte Vorgang die Dissoziation der Elektrolyte in Ionen die Regel.

Mit Hilfe der Bestimmung der Siedepunkterhöhung läßt sich der Dissoziationsgrad einer Substanz bei der Siedetemperatur in ganz ähnlicher Weise ableiten, wie der Assoziationsgrad nach der Formel

$$\alpha = \frac{M(\text{theoretisch}) - M(\text{gefunden})}{M(\text{gefunden}) (n-1)}.$$

In dieser Formel bezeichnet α den Dissoziationsgrad, M das Molekulargewicht, n die Zahl der Teilmoleküle, in welche ein sogenanntes aktives Molekül zerfällt. Der Dissoziationsgrad α bezeichnet das Verhältnis der Zahl der aktiven Moleküle zu der Summe der aktiven und inaktiven. Die Teil-
moleküle verhalten sich in bezug auf Erzeugung des osmotischen Druckes wie die unveränderten Moleküle. Während bei Abwesenheit von Assoziation und Dissoziation für den osmotischen Druck die Gleichung Gültigkeit hat

$$P = \frac{K \times T \cdot c}{V},$$

worin K die Gaskonstante 84.700 bedeutet, T die absolute

Temperatur, V das Volumen der Lösung und c die molekulare Konzentration, gilt für Dissoziation und Assoziation die Gleichung $P = i \cdot K \times T \times c$. i gibt das Verhältnis an zwischen der Zahl Moleküle, welche tatsächlich in der Lösung vorhanden sind, zu der bei Abwesenheit von Dissoziation oder Assoziation vorhandenen Molekularzahl. Zerfällt ein aktives Molekül in n Teile, so ist der *van't Hoff'sche* Faktor $i = 1 + (n-1) \alpha$. Der osmotische Druck berechnet sich daher in diesem Falle nach der Formel

$$P = [1 + (n-1) \alpha] 84.700 T \times c.$$

In dieser Gleichung sind zwei Unbekannte n und α vorhanden. Von diesen kann α mit Hilfe elektrischer Leitfähigkeitsmessungen experimentell be-

stimmt werden nach der Formel $\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ und der osmotische Druck P mit

Hilfe der Bestimmung der Siedepunktserhöhung nach der Formel

$$P = \frac{8.47 \times 10^{-4} T \cdot \Delta}{5100}.$$

Ist dies geschehen, so kann n , also die Zahl der Teilmolekeln, in welche eine aktive Molekel zerfällt, berechnet werden. Bei mehrbasischen Säuren von unbekannter Zusammensetzung kann man auf diese Weise mit Hilfe zweier physikalisch-chemischer Methoden in geeigneten Fällen die Zahl der Säuregruppen bestimmen oder die anderweitig bestimmte Zahl kontrollieren.

Ausführung der Messung von Siedepunktserhöhungen.¹⁾

Wie bei der Ausführung von Messungen der Gefrierpunktserniedrigung, liegt der Schwerpunkt für die Genauigkeit von Messungen der Siedepunktserhöhungen in der Beschaffung zweier guter, geprüfter Thermometer. Nullpunktverschiebungen am Thermometer treten bei den höheren Temperaturgraden der siedenden Lösungsmittel noch viel leichter auf als bei Messungen der Gefrierpunktserniedrigung. Als Vorzüge der Siedemethode kommen in Betracht die leichte Lösung gepreßter Pastillen in der heißen Lösung, der Fortfall des oft unbequemen Rührens gegenüber Gefrierpunktbestimmungen und die lange Dauer der Temperaturkonstanz beim Sieden. Gleichmäßiges Sieden zu erreichen ist nicht schwer, wenn man als Füll-

¹⁾ Vgl. hierzu Fig. 527, S. 505.

mittleren Barometerstand, d B die Zunahme bei der Siedepunktsbestimmung der Lösung, verglichen mit dem Barometerstande bei Bestimmung des Siedepunktes des Lösungsmittels, m bezeichnet das Molekulargewicht des Lösungsmittels in Dampfform, K die Siedekonstante 5100, s das Gewicht der gelösten Substanz, L das Volum der Lösung, M das korrigierte Molekulargewicht, Δ die Siedepunktserhöhung. Bei weitem vorzuziehen ist die Ausschaltung der Barometerschwankungen durch gleichzeitiges Verwenden eines zweiten Apparates mit reinem Lösungsmittel.

Gleichzeitige Bestimmungen des Dissoziationsgrades von Salzen durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung und durch Bestimmung von Siedepunktserhöhungen haben überraschend große Übereinstimmung ergeben, trotzdem die Gefrierpunktsbestimmungen bei $+273^{\circ}$ die Siedepunktsbestimmungen bei 373° der absoluten Skala ausgeführt werden. Für konzentrierte Lösungen haben die oben angegebenen Formeln keine Gültigkeit, und es ist nicht anzuraten, durch Rechenkunststücke mit zahlreichen Korrekturen das Anwendungsgebiet der brauchbaren physikalisch-chemischen Methoden künstlich erweitern zu wollen. Es wird wenige Fälle geben, in denen sowohl die Siedemethode wie die Gefrierpunktsbestimmungsmethode gänzlich versagen bei Bestimmung des Molekulargewichtes einer Substanz, selbst wenn diese chemisch noch nicht genügend bekannt ist.

Physikalisch-chemische Arbeitsmethoden mit Kolloiden.

Darstellung von Metallsolen.

Bredig lehrte die Zerstäubung von Metallen in einer Flüssigkeit mit Hilfe des elektrischen Stromes in so feine Verteilung, daß eine Scheinlösung entsteht, welche bei genügender Vorsicht einige Zeit lang aufbewahrt werden kann. Der Unterschied zwischen einer wahren Lösung und einer Scheinlösung eines Stoffes besteht nach Verfasser darin, daß in wahrer Lösung die gelöste Substanz in Teilchen von gleicher Größe und gleichem Abstand zerfallen gedacht werden muß, während bei einer Scheinlösung ungleiche Teilchen in ungleichen Abständen das Lösungsmittel durchsetzen.

Der Endzustand, dem die Teilchen in einer wahren Lösung zustreben, ist der Zustand idealsymmetrischer Verteilung des Gelösten im Lösungsmittel, der Endzustand, dem die Teilchen in einer Scheinlösung zustreben, ist der Zustand der Trennung von Lösungsmittel und Gelöstem durch die Einwirkung der Schwerkraft. Da niemals zwei Stoffe absolut das gleiche spezifische Gewicht besitzen können, muß eine Scheinlösung der Wirkung der Schwerkraft überlassen, das Gelöste schließlich an die Oberfläche oder den Boden des Lösungsmittels abscheiden. Die Haltbarkeit einer Scheinlösung steht in einem umgekehrten Verhältnis zur Teilchengröße und zu der spezifischen Gewichts-differenz zwischen Lösungsmittel und suspendierten Teilchen. Da in einer Scheinlösung im Gegensatz zu einer wahren

Lösung die Teilchengröße durch äußere Eingriffe abgeändert werden kann, ist die Haltbarkeit einer Scheinlösung abhängig von ihrer Vorgeschichte, während in wahrer Lösung die Teilchengröße nur durch Veränderung der Atomgruppierung im Molekül, also durch chemische Umwandlung verändert werden kann. Zwei Scheinlösungen können niemals im idealen Sinne identisch hergestellt werden; für die Arbeit mit Kolloiden genügt aber in den meisten Fällen die praktisch erreichbare Gleichmäßigkeit der Konzentrationen und der Teilchengröße.

Bereitung von Platinsol

In eine Schale, gefüllt mit doppelt destilliertem Wasser, taucht man zwei durch Glasröhren geschützte Platindrähte von etwa 2 mm Dicke und 7 cm Länge. Durch einen Regulierwiderstand sorgt man dafür, daß bei Entfernung der Spitzen um 1—2 mm ein Strom von etwa 6—8 Ampère bei 70 Volt Klemmenspannung durch die Platinstäbe hindurchgeht. Durch eine Kältemischung verhindert man eine Erwärmung des Wassers. Bei Auseinanderziehen der Platinspitzen bildet sich ein kleiner Lichtbogen unter Wasser und man sieht das Platin von der Kathode in dunklen Wolken abgeschleudert werden. Erlischt der Lichtbogen, so stellt man ihn nach gegenseitiger Berührung der Elektrodenspitzen durch vorsichtiges Auseinanderziehen wieder her und beendet die Zerstäubung des Platins, wenn sich das Wasser in der Schale in eine dunkle Flüssigkeit verwandelt hat. Bei zu großem Gehalt an fein verteiltem Platin gerinnt das Platinsol leicht und verwandelt sich in ein Platingel. Die von der Kathode abgeschleuderten Platinteilchen besitzen, wie die ultramikroskopische Betrachtung am besten zeigt, ganz ungleiche Größe. Durch Filtration des Platinsols entfernt man die gröberen Teilchen und erzielt eine Scheinlösung, deren Teilchen sich ihrer Kleinheit wegen lange Zeit suspendiert erhalten lassen trotz ihres enormen spezifischen Gewichtes. Die für katalytische Vorgänge maßgebende innere Oberfläche solcher Platinsole ist so außerordentlich groß, daß man durch Zerlegung von H_2O_2 noch $1 \times 10^{-9} \text{ g}$ Platin in dieser Form nachweisen kann. Metallsole verschiedener Art lassen sich auf dieselbe Weise wie das Platinsol bereiten, wenn man als Elektroden Stäbe aus anderen Metallen wählt. Silber, Gold, Quecksilber, Eisen und Arsen sind in der Form von wässerigen Scheinlösungen erhältlich und für einige Zeit, bis zu Monaten, in den Suspensionen zu erhalten.

Bereitung von Eiweißsol (Albumin, Hämoglobin).

Dialysiert man Blutserum in der Kälte gegen häufig gewechseltes eisgekühltes Leitfähigkeitswasser, so fallen die Globuline, welche nur bei Elektrolytgegenwart gelöst bleiben, aus, und man erhält nach diesem Verfahren von *Pauli* eine Albuminlösung von großer Reinheit, deren Haltbarkeit in der Kälte eine fast unbegrenzte genannt werden kann. Das Eiweiß wird nach Entfernung aller Elektrolyte elektrisch so neutral, daß es keine

Wanderungsrichtung im elektrischen Strom mehr erkennen läßt. Löst man käufliches Hämoglobin in Wasser und dialysiert in der Kälte längere Zeit, so erhält man eine praktisch in vielen Fällen zum Studium der Kolloideigenschaften geeignete Lösung, die, in der Kälte bei 0° aufbewahrt, als fast unbegrenzt haltbar bezeichnet werden kann. Der Vorzug dieser Scheinlösung vor dem Blutalbuminsol besteht in ihrer Eigenfarbe, welche es gestattet nach Herstellung einer Serie von Standardlösungen, die Konzentration der Lösung kolorimetrisch sehr genau ohne jede Mühe zu bestimmen. Die Konzentration des Albuminsols bestimmt man bequem und genügend genau mit *Esbachs* Albuminimeter.

Bereitung von Goldsol auf chemischem Wege.

*Zsigmondy*¹⁾ hat ein Verfahren zur Gewinnung eines Goldsoles auf chemischem Wege ausgearbeitet, welches bei sehr genauer Innehaltung der Vorschriften zur Darstellung einer rein roten, vollkommen klaren Goldflüssigkeit führt. Sein Verfahren basiert auf der Reduktion von verdünnter, schwach alkalischer Goldchloridlösung mit Formaldehyd. 25 cm³ einer Lösung von 0.6 g Goldchloridchlorwasserstoff im Liter werden mit 100 bis 150 cm³ Wasser verdünnt, hierauf mit 2 bis 4 cm³ einer 0.2 normalen Lösung von Kaliumkarbonat oder Kaliumbikarbonat versetzt und zum Sieden erhitzt. Unmittelbar nach dem Aufkochen entfernt man die Flamme und fügt partieweise, aber ziemlich schnell 4 cm³ einer Lösung von 1 Teil frisch destilliertem Formaldehyd in 100 Teilen Wasser unter lebhaftem Umrühren zu. Bei nicht ganz genau vorschriftsmäßiger Bereitung resultieren violette oder sogar blaue Lösungen, die meist stark getrübt erscheinen und bald Gold absetzen, während die rein roten Lösungen gekocht und monatelang aufbewahrt werden können. Durch Verdunsten kann man die rote Scheinlösung bis zu einem Goldgehalt von 1‰ eindicken. Reinigt man das Goldsol durch Dialyse, so läßt es sich länger aufbewahren. Das suspendierte Gold wandert mit der negativen Elektrizität und setzt sich an der Anode als schwarzes Pulver ab.²⁾

Filtration kolloidaler Lösungen durch Ultrafilter nach H. Bechhold.³⁾

Gallerten lassen sich nach *Bechhold* als Filter verwenden, um kolloidal gelöste Stoffe von ihrem Lösungsmittel durch Filtration zu trennen. Welche Gallerten man verwendet ist verhältnismäßig nebensächlich, wenn man von der Adsorption von Gelöstem aus den Filtrierflüssigkeiten absieht, deren Größe in hohem Maße von dem physikalischen Zustand und von der chemischen Natur des Filtermaterials abhängt. Um den Gallerten, welche

¹⁾ Vgl. auch S. 286 dieses Bandes.

²⁾ Vgl. *A. Lottermoser*, Überanorganische Kolloide. Enkes Verlag. S. 24 u. 28. 1901.

³⁾ *H. Bechhold*, Kolloidstudium mit der Filtrationsmethode. Zeitschrift für physikalische Chemie. LX. S. 3.

Konzentration der Gallerte, mit der es imprägniert ist und gibt in Klammern an, welches Filter aus der gleichen Herstellung 1%ige Hämoglobinlösung, die mindestens 2 Tage gestanden hat, gerade noch zurückhält. Zum Beispiel Gelatine 3% (Hb 4%) bei *Bechhold* bedeutet ein Filter, welches mit 3%iger Gelatine getränkt ist und 1%ige Hämoglobinlösung passieren läßt, welche erst durch ein 4%iges Gelatinefilter derselben Herstellung gänzlich zurückgehalten wird. Durch ein eingesetztes r bezeichnet *Bechhold* die Vakuumimprägnation der Filter. Bei Gelatinefiltern gibt *Bechhold* ferner den Gehalt der zum Härten benutzten Formollösung an. Die Formeln werden durch die Fülle der Angaben etwas unübersichtlich. So bedeutet die Angabe G 5% (r), F 2% (H, G . 4% r F 2%) ein Gelatinefilter mit 5%iger Gelatinelösung im Vakuum imprägniert, in 2%iger Formalinlösung gehärtet. Es ist für 1%ige Hämoglobinlösung undurchlässig, welche durch ein gleichbehandeltes 4%iges Gelatinefilter zurückgehalten wird. Verwendung mehrerer Filterscheiben übereinander wirkt öfters wie eine Vermehrung der Filterdichte. Die Schwierigkeiten, welche im weiteren Verlaufe der Filtration sich öfters einstellen, müssen durch eigene Übung in der Handhabung der Apparate umgangen werden. Verfasser weist auf *H. Bechholds* Originalarbeit hin, in welcher eine ganze Reihe von erschwerenden Momenten bei der Filtration ausführlicher besprochen werden, namentlich die Adsorption des Scheingelöstes durch das Filtermaterial.

Überführung von Kolloiden in Bechholds Überführungsapparat.

Der *Bechholdsche* Überführungsapparat besteht aus zwei durch ein gläsernes T-Rohr verbundenen Glasglocken, welche durch Dialysiermembranen verschlossen werden können. Der Überführungsapparat wird in zwei getrennte Glasgefäße gestellt, welche die Elektroden enthalten und mit einer Flüssigkeit gefüllt sind, welche die elektrische Stromleitung besorgt. Als Elektroden dienen zweckmäßig Platinbleche, als Stromquelle eine Primärbatterie von etwa 40 Volt Spannung. Die Flüssigkeit im Überführungsgefäß bildet den einzigen Leitweg für den elektrischen Strom, der ganze Strom muß daher durch die Innenflüssigkeit hindurchgehen. Nach Beendigung der Überführung kann die Flüssigkeit, in jeder Glocke gesondert, bequem entfernt werden. Die Überführungsprodukte, wenn solche aus Suspensionen bestehen, können nicht mit den Elektroden in Berührung kommen, sondern müssen sich an den Dialysiermembranen, welche sie nicht passieren können, absetzen. *Bechhold* schlägt vor, das Wasser, in welches die Elektroden tauchen, mit Toluol zu überschichten, um eine Sterilisierung der Flüssigkeiten während der Überführung zu erreichen. Verwendet man sehr reines Wasser zur Herstellung der Suspensionen, welches den elektrischen Strom fast gar nicht leitet, so kann man die Überführungen auch bei höheren Spannungen bis 110 Volt vornehmen.

Durch ein eingeschaltetes Ampèremeter überzeuge man sich von der benutzten Ampèrezahl und durch ein Thermometer im Überführungsgefäß

von Berlinerblau und von Calciumphosphat. Membranen nennt man semipermeabel, wenn sie nur das Lösungsmittel durchlassen. Bei Wiederholung der *Pfefferschen* Versuche erwies sich die gebildete Ferrocyan kupfermembran stets entweder als ganz impermeabel nach kurzer Zeit, ehe der Terminaldruck erreicht war, oder es wanderte die ganze Lösung durch Risse der Membran hindurch. *Quincke* beschreibt ebenfalls die Abscheidung von Ferrocyan kupfer in einer öligen Form, welche nach kurzer Zeit erstarrt und ganz impermeabel wird, und auch *Bechhold* erzielte bei dem Versuch, semipermeable Membranen als Ultrafilter zu verwenden, nur Mißerfolge. Bei der Wichtigkeit und Empfindlichkeit der direkten Messung des osmotischen Druckes wäre die Ausarbeitung einer Methodik, welche gestattet, die *Pfefferschen* Experimente zu wiederholen, eine verdienstliche Aufgabe. *Pfeffer* fand bei 13·2° bis 16·1° Außentemperatur folgende osmotische Drucke bei Verwendung von Rohrzuckerlösungen:

C Konzentration der Lösung	P Osmotischer Druck in Millimeter Hg	$\frac{P}{C}$ = Konstanz
1%	535	535
2%	1016	508
4%	2081	521
6%	3075	513

Noch überraschender war die Übereinstimmung der von *Pfeffer* experimentell gefundenen Werte mit den theoretisch erforderlichen bei Berücksichtigung des Einflusses der Temperatur.

Temperatur der 1%igen Rohrzuckerlösung	Osmotischer Druck in at gefunden	Osmotischer Druck in at berechnet für Rohrzucker als Gas im gleichen Volumen
6·8	0·664	0·667
14·2	0·671	0·685
22·0	0·721	0·703
36·0	0·746	0·736

Aus diesen Messungen folgt die Gültigkeit der Gasgleichung $P = R T \cdot c$ für Lösungen in einer Zelle mit semipermeabler Membran. Für Kolloide besitzen wir Membranen in großer Zahl, welche für Wasser durchgängig sind, nicht dagegen für das schein gelöste Kolloid; man kann daher Druckmessungen an künstlichen Zellen mit Fischblasenmembran oder Pergamentmembran ohne Schwierigkeit ausführen. Da die Kolloide entsprechend einem überaus hohen Piezontengewicht¹⁾ nur geringe absolute

¹⁾ Ein Piezon ist ein Teilchen, welches den osmotischen Druck erzeugt, gleichgültig ob Molekül oder Ion.

nicht mehr plasmolysiert, so ist die betreffende Lösung 10^{-4} normal wie die 3·42%ige Rohrzuckerlösung. $c = \frac{p}{100 M}$, darin bedeutet c die Molkonzentration, p den Prozentgehalt an gelöster Substanz, M das Molekulargewicht.

Wir können mit Hilfe dieser Formel mit der Methode der Plasmolyse feststellen entweder die Molkonzentration c oder das Molekulargewicht oder den Prozentgehalt einer in Lösung befindlichen Substanz.

Bei ungefähr 1%igen Kochsalzlösungen sind Unterschiede von 0·02% Kochsalz noch festzustellen. Die Methode der Plasmolyse steht abgesehen von einer gewissen Unbequemlichkeit, den übrigen Methoden zur Bestimmung des Molekulargewichtes an Genauigkeit nicht erheblich nach.

Die Bestimmung des osmotischen Druckes einer Lösung mit dem Hämatokrit.

Bringt man die roten Blutscheiben eines Säugetieres in Lösungen von verschiedener Piezontkonzentration, so ändert sich das Volum der Blutscheiben, wenn die Lösungen nicht mit dem Blutplasma isotonisch sind. Es nimmt ab in hypertonischen Lösungen und nimmt zu in schwach hypotonischen Lösungen. Ist die Versuchslösung stark hypotonisch, so tritt Hämatolyse ein, d. h. Austritt des Hämoglobins aus den roten Blutscheiben.

Der von *Köppe* angegebene Hämatokrit besteht aus einem etwa 7 cm langen, sehr engen Glasrohr, welches mit Hundertteilung versehen ist und an beiden Enden mit kleinen Gummiplättchen verschlossen werden kann. Das Rohr des Hämatokrits wird mit Hilfe einer Pravazspritze mit Blut und Standardlösung gefüllt, verschlossen und zentrifugiert, bis das Volum der roten Blutscheiben konstant geworden ist. Dann füllt man den Hämatokrit mit einer Vergleichslösung, welche die gleiche Blutmenge enthält und variiert die Konzentration der Vergleichslösung, bis das identische Volum der Blutsäule erzielt ist. In diesem Falle ist die Molkonzentration der Vergleichslösung gleich derjenigen der Standardlösung.

Die Genauigkeit der Messungen mit dem Hämatokrit ist die gleiche, wie die der plasmolytischen Methode, die Fehler überschreiten selten 4% der Messungsgröße. Als besonderer Vorzug ist die Kleinheit der verwendeten Flüssigkeitsmengen bei der Hämatokritmethode anzusehen. Die Bestimmung der Temperaturen ist allerdings nicht genau und die genauere Messung bietet gewisse Schwierigkeiten. Mit Hilfe des Hämatokriten läßt sich innerhalb gewisser Grenzen bestimmen, ebenfalls nach der Formel

$c = \frac{p}{100 M}$, die Molkonzentrationszahl der Piezonten im Kubikzentimeter

oder das Molekulargewicht des Gelösten oder der Prozentgehalt von Lösungen von bekannter Zusammensetzung bei Abwesenheit von Dissoziation. Mit dem Hämatokriten und der plasmolytischen Methode wäre es auch möglich, den Dissoziationsgrad von Stoffen von bekanntem Molekulargewicht zu bestimmen.

des osmotischen Druckes aus Formel (2) berechnen: $M = \frac{22.34 (1 + \alpha t) p \cdot 10}{P}$.

Der Druck P hierbei gemessen in Atmosphären, die Temperatur in Celsius-graden, das Volumen in Litern, das Gewicht des Gases oder der gelösten Substanz in Gramm pro 100 *cm*³. Kennt man das Molekulargewicht, die Temperatur und den osmotischen Druck, so kann man den Prozentgehalt

berechnen $p = \frac{M \cdot P}{22.34 (1 + \alpha t) 10}$, kennt man den Prozentgehalt, das Mole-

kulargewicht und den Gasdruck (osmotischen Druck), so kann man die Temperatur berechnen $t = \frac{M \cdot P}{22.34 p \cdot 10} - 1$.

Die molekulare Konzentration einer Lösung einer Substanz von bekanntem Molekulargewicht und Prozentgehalt bestimmt man mit Hilfe der Methode der Messung der Gefrierpunktserniedrigung nach der Formel

$$c = \frac{\Delta}{K} \dots \dots \dots (3 a)$$

$\frac{p}{100 M} = \frac{\Delta}{K}$. K, die Gefrierkonstante des Wassers, ist dabei $18.500 = \frac{20 T^2}{W}$, worin T die absolute Schmelztemperatur, W die Schmelzwärme des Lösungsmittels ist,

$$\text{also } c = \frac{\Delta \times W}{20 T^2} \cdot \frac{p}{100 M} = \frac{\Delta \times W}{20 T^2} \dots \dots (3 b).$$

Wir können aus diesen Formeln (3 a u. b), wenn die übrigen variablen Größen bekannt sind, berechnen, entweder das Molekulargewicht einer Substanz oder die Gefrierpunktserniedrigung oder die molekulare Konzentration oder die Schmelzwärme des Lösungsmittels oder schließlich die Gefriertemperatur des reinen Lösungsmittels.

Für andere Lösungsmittel lauten die Gefrierkonstanten und Temperaturen nach *Oswald-Luther*, Physiko-chemische Messungen, S. 296 :

	K	t
Wasser	18.500	0°
Benzol	50.000	5.5°
Eisessig	39.000	19.9°
Phenol	75.000	39°
Naphtalin	70.000	80°

Ganz analoge Formeln gelten für die Bestimmung von Siedepunkterhöhungen von Lösungen. Die Konstanten haben hier andere Werte:

$$c = \frac{\Delta}{K} \cdot \frac{p}{100 M} = \frac{\Delta}{K}$$

K ist für Benzol	26.100	Siedepunkt	80°
Wasser	5.100	..	100°
Phenol	30.400	..	132°
Anilin	32.200	..	182°

Man kann nach der Formel $K = \frac{20 T^2}{W}$ die Siedekonstante berechnen.

T ist die absolute Siedetemperatur, W die Verdampfungswärme des Lösungsmittels. Die Formel $\frac{p}{100 M} = \frac{\Delta \cdot W}{20 T^2}$ (4) erlaubt zu berechnen entweder das Molekulargewicht oder die Konzentration in Prozenten oder die Siedepunktserhöhung einer Substanz oder die Verdampfungswärme des reinen Lösungsmittels oder dessen Siedepunkt.

Die Formeln 1—4 gelten nur für ideale Gase oder Lösungen bei Abwesenheit von Assoziation oder Dissoziation der Moleküle. Ein ideales Gas oder eine ideale Lösung enthält als Terminalform Materie in ideal symmetrischer Verteilung (gleiche Größe und gleiche Abstände aller Teilchen) und die Bedingung, daß die Abstände der Teilchen groß sind im Verhältnis zu ihrem Durchmesser.¹⁾

Bei Dissoziation eines Gases oder gelösten Stoffes bedarf die Gasgleichung $P = RTc$ eines Korrekturfaktors, welchen *van't Hoff* (i) nennt, es ist alsdann $P = i R \cdot T \cdot c$.

i drückt aus, um wievielfach der osmotische Druck einer gewissen Lösung auf experimentellem Wege größer gefunden wird, als man ihn nach der Gleichung $P = R \cdot T \cdot c$ berechnet:

$$i = 1 + (n - 1) \alpha \quad P = 1 + (n - 1) \alpha R \cdot T \cdot c \quad (6)$$

in Gleichung (5) und (6) bezeichnet α den Dissoziationsgrad: das Verhältnis der Zahl der gespaltenen Moleküle zu der Zahl der Piezonten. n bezeichnet die Zahl der Piezonten, in welche ein gespaltenes Teilchen zerfällt.

In Gleichung (6) können wir (c), die molekulare Konzentration, ersetzen durch $\frac{\Delta}{K}$, dann erhalten wir

$$P = 1 + \frac{(n - 1) \alpha R T \Delta}{K} \quad (7).$$

hierin bezeichnet Δ die Gefrierpunktserniedrigung oder Siedepunktserhöhung, K die Gefrierkonstante oder Siedepunktskonstante.

Gewöhnlich wird α der Dissoziationsgrad, bestimmt durch Messung der Leitfähigkeit von Lösungen nach der Formel

$$\alpha = \frac{\Lambda \nu}{\Lambda \infty} \quad (8).$$

In Gleichung (8) bezeichnet α den Dissoziationsgrad, $\Lambda \nu$ die äquivalente Leitfähigkeit, $\Lambda \infty$ die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung. $\Lambda \nu = \frac{K}{\tau}$. Die

Äquivalentleitfähigkeit ist gleich der Leitfähigkeit einer Lösung dividiert durch die Zahl der Grammäquivalente der gelösten Substanzen in Kubikzentimetern. Das Leitvermögen ist gleich dem reziproken Widerstand. Der

¹⁾ Anmerkung. Es fehlt anscheinend in der Literatur eine zahlenmäßige Angabe über das Verhältnis zwischen Teilchenabstand und Teilchenvolum (Teilchenmasse), welches notwendig ist für genügend genaue Erfüllung der Gasgesetze.

Widerstand wird (z. B. nach der Methode von *Kohlrausch*) experimentell bestimmt. Die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung ist gleich der Summe der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen.

$\Lambda_{\infty} = x + g + Z + \dots$ Die Wanderungsgeschwindigkeit der wichtigsten Ionen beträgt nach *Ostwald*

	H ⁺	K ⁺	Ag ⁺	Na ⁺	OH ⁻	$\frac{1}{2}\text{SO}_4^-$	Cl ⁻	NO ₃ ⁻
18°	314 (318)	64·5	54·5	43·5	174	69	65·5	62·0
25°	347 (352)	74·0	63·0	51·0	196	80	75·5	71·0

Bei organischen Säuren kann man nach einer *Ostwalds*chen Regel den Grenzwert Λ_{∞} schätzen aus der Anzahl der Atome. Λ_{∞} für Säuren mit 12 Atomen beträgt 405·6, für Säuren mit 30 Atomen $\Lambda_{\infty} = 398·7$.

Für sehr starke Elektrolyten ist Λ_{∞} annähernd gleich Λ_v in den verdünnten Lösungen. $c = 1 \times 10^{-8}$. $c = \text{Mol. im Kubikzentimeter}$.

Berechnung der Dissoziationskonstante eines Elektrolyten aus dem experimentell bestimmten Dissoziationsgrad.

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9).$$

Diese Gleichung erlaubt zu berechnen, wenn die anderen Größen bekannt sind, entweder die Dissoziationskonstante (K) oder den Dissoziationsgrad (α) oder die Molkonzentration (c). $\alpha = \sqrt{\frac{K}{c}}$ angenähert. Die Dissoziationskonstante bezeichnet die Hälfte derjenigen Konzentration, bei welcher die verschiedenen Elektrolyte den Dissoziationsgrad 0·5 besitzen. Die Dissoziationskonstanten schwanken etwa zwischen K (Trichloressigsäure) $= 1·2 \times 10^{-3}$ und K (Quecksilberjodid) $= 1 \times 10^{-28}$. (*Abegg*, Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation.) Die Wichtige sogenannte Dissoziationskonstante des Wassers (richtiger das Ionenprodukt des Wassers) beträgt bei 25° $K\text{-Wasser} = 1 \times 10^{-20}$.

Für verschiedene Temperaturen beträgt die Ionenkonzentration des Wassers im Kubikzentimeter:

	0°	10°	18°	25°	100°	
$c =$	3·5	5·6	8	10	85	$\times 10^{-11}$
$K_w =$	12	31	64	100	720	$\times 10^{-22}$

$K\text{-Wasser} = c(\text{H}^+) \times c(\text{OH}^-)$. Gleichung (9) gilt nicht für die meisten starken Elektrolyte, für diese gilt

$$\frac{\alpha^3 \cdot c}{(1 - \alpha)^2} = K, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

$$\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_{\infty}}, \quad c = \text{Mol. im Kubikzentimeter}.$$

Wir können die Dissoziationskonstante eines Elektrolyten auch berechnen nach der Formel

$$K = \frac{c \cdot (\text{Kation}) \times c (\text{Anion})}{c (\text{undissoziiert})} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11),$$

für eine einbasische Säure ist

$$c_{H^+} = \alpha \cdot c \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12),$$

für eine einsäurige Base

$$c_{OH^-} = \alpha \cdot c \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12^a).$$

In Formel (12) bedeutet $A(c_{H^+})$ den Grammgehalt von H^+ Ion im Kubikzentimeter, (α) den Dissoziationsgrad und (c) die Molkonzentration im Kubikzentimeter. c_H kann mit Hilfe der Indikatorenmethode bestimmt werden oder mit Gasketten, alsdann ergibt der Wert für (α) den Dissoziationsgrad. Nach Formel (9) ergibt sich der Wert für K , wenn (α) und (c) bekannt sind.

α der Dissoziationsgrad ist $= \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$. Für Λ_∞ haben wir bisher nur Näherungswerte kennen gelernt; durch Einsetzen in Formel (12) erhalten wir

$$\Lambda_\infty = \frac{c \cdot \Lambda_v}{c_{H^+}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13).$$

Λ_v bestimmen wir durch Leitfähigkeitsmessung experimentell, c_{H^+} durch Indikatoren oder Gasketten, c durch Wägung und erhalten dann einen Wert für Λ_∞ für alle Säuren oder Basen, welche dem Massenwirkungs-gesetz und daher Formel (9) folgen.

Gleichung (11) und (12) dienen zur Berechnung des Hydrolysen-grades und der Hydrolysenkonstante, wenn wir in ihnen $K = \text{Hydrolysenkon-}$ stante setzen, $\alpha = \text{Hydrolysengrad}$. Gleichung (11) ändert sich dann um in

$$\text{K-Hydrolysenkonstante} = \frac{c \cdot \text{Säure} \times c \text{ Base}}{c \cdot \text{Salz}} \quad . \quad . \quad (14).$$

$$\frac{K(\text{Wasser})}{K(\text{Säure}) \cdot K(\text{Base})} \text{ ist ferner gleich } \frac{c \cdot \text{Säure} \times c \cdot \text{Base}}{(c)^2 \text{ Salz}}$$

$$\frac{K\text{-Wasser}}{K\text{-Säure} \times K\text{-Base}} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15).$$

Der Hydrolysengrad (α) bezeichnet die Menge der durch das Wasser pro Mol. Salz gebildeten freien Säure und Base.

Die Bestimmung des Hydrolysengrades einer Verbindung erlaubt eine von Leitfähigkeitsmessungen unabhängige (dritte) Art der Bestimmung der Dissoziationskonstante von Säuren und Basen durch Reaktionsbestimmungen mit Indikatoren oder Gasketten. Die Übereinstimmung der Werte aus den drei Methoden ist in den meisten Fällen eine sehr befriedigende.

Man kann also die elektrische Leitfähigkeit der Lösungen einer Säure oder eine Base berechnen für jede Konzentration sowie für unendliche Ver-dünnung ohne elektrische Messung, indem man $\left(\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}\right)$ einmal bestimmt durch eine osmotische Methode, das zweitemal durch Indikatoren.

Die Formel zur Bereitung von Konzentrationsketten nach *Nernst* lautet

$$E = \frac{R \cdot T}{F} \ln \frac{C}{c} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16).$$

Hierin bedeutet E die elektromotorische Kraft in Volt, R die Gaskonstante 84.500, T die absolute Temperatur, F die *Faradaysche* Konstante = 96.540 Coulomb, C die größere Konzentration (Mol. im Kubikzentimeter), c die kleinere Konzentration. Bei Vernachlässigung der Kontaktpotentiale und Umrechnung der natürlichen Logarithmen in *Briggsche* geht die Formel über für 18° in die einfache Formel

$$E = 0.0577 \log \frac{C}{c} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17).$$

Die Potentialdifferenz an der Berührungsstelle zweier verschiedener Lösungen berechnet sich nach der Formel

$$E_1 - E_2 = \frac{u^+ - v^-}{u^+ + v^-} \cdot 0.0002 T \log \frac{C_1}{C_2} \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

für den Fall, daß es sich an zwei verschieden konzentrierte Lösungen desselben binären so gut wie vollständig dissoziierten Elektrolyten handelt.

Berühren sich dagegen gleichkonzentrierte Lösungen verschiedener Elektrolyte, so ist

$$E_1 - E_2 = 0.0002 T \log \frac{u_1^+ + v_2^-}{u_2^+ + v_1^-} \quad . \quad . \quad . \quad (19).$$

In Formel (18) und (19) bedeutet u^+ Kation, v^- Anion, C_1 und C_2 Konzentrationen (Mol. im Kubikzentimeter), T absolute Temperatur, E_1 und E_2 Spannung in Volt.

Schließlich möge hier die allgemeine Formel des *Guldberg-* und *Waage-*schen Gesetzes der Massenwirkung ihren Platz finden.

$$K = \frac{c_a \cdot c_b \cdot c_c \dots}{C_1 \cdot C_2 \cdot C_3 \dots} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20).$$

Hierin bedeutet K die Gleichgewichtskonstante, $C_1 \cdot C_2 \cdot C_3$ die Molkonzentration der Stoffe, welche beim Ablauf der Reaktion verbraucht werden, c_a, c_b, c_c die Molkonzentrationen der Stoffe, welche durch den Ablauf der Reaktion in derselben Richtung entstehen. Jede Reaktion ist als theoretisch reversibel zu betrachten.

derselben liegen keine Untersuchungen vor. Wohl aber ist die Wirkung der stillen Entladung wiederholt Gegenstand ausgedehnter Arbeiten geworden. Als erster hat *Berthelot*¹⁾ betont, daß die stille Entladung eine jederzeit in der Atmosphäre tätige Energieform ist, und gezeigt, daß eine große Anzahl wichtiger Reaktionen, wie Spaltung der Kohlensäure, Aufbau kohlenhydratähnlicher Stoffe aus Kohlensäure oder Kohlenoxyd und Wasserstoff durch sie herbeigeführt werden kann und daß gerade die Eigentümlichkeit ihrer Wirkung, weitgehende Spaltungen mit folgenden Synthesen zu veranlassen, an viele physiologische Vorgänge erinnere. Ferner hat *Berthelot*²⁾ nachgewiesen, daß viele organische Substanzen, wie Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde und Säuren, elementaren Stickstoff unter dem Einfluß der stillen Entladung aufnehmen.

*Löb*³⁾ hat aus Kohlensäure und Wasser Formaldehyd und Glykolaldehyd und aus letzterem eine Hexose erhalten und auf diese Weise eine künstliche Kohlensäureassimilation durchgeführt.

Die Versuchsanordnungen, die für Reaktionen unter dem Einfluß elektrischer Entladung in Frage kommen, sind sehr wechselnd und müssen sich den Zwecken und Zielen der Untersuchung ebenso anpassen, wie der zur Verfügung stehenden elektrischen Stromquelle.

Um die Wirksamkeit der Gewitterladungen und -entladungen nachzuahmen, eignen sich sowohl Blitze, die aus der sekundären Spirale eines Induktoriums in bekannter Weise erzeugt werden, wie die Entladungsformen einer Influenzmaschine. Da eine Gewitterwolke die Potentialdifferenz gegen die Erde dauernd ausstrahlt, auch ohne Blitzerscheinung, so läßt sich ihre Wirkung nach *Berg* und *Knauthe*⁴⁾ in folgender Weise mit Laboratoriumsmitteln reproduzieren.

Ein achteckiger Rahmen aus Draht (von etwa Folioformat) wird mit Leinen überspannt und isoliert aufgehängt. Das Leinen wird mit Chlorcalciumlösung befeuchtet, um es elektrisch leitend zu machen. Das Ganze kommt mit dem einen Pol einer Influenzmaschine und mit der inneren Belegung einer Batterie von Leydenerflaschen in Verbindung, während die äußere Belegung und der zweite Pol der Influenzmaschine zur Erde abgeleitet sind. Der Rahmen gibt so einen Konduktor ab, der mit einer ziemlichen Elektrizitätsmenge geladen werden kann und stark Elektrizität ausstrahlt, so daß er die Funktionen einer Gewitterwolke im Versuch übernimmt. Die Influenzmaschine läßt sich durch einen kleinen Elektromotor treiben. Ein zeitweiser Funkenübergang zwischen den Polen der Maschine,

¹⁾ *Berthelot*, Über die Bedingungen, unter denen dunkle elektrische Entladungen chemische Wirkungen ausüben können. *Compt. rend.* T. 131. p. 772 (1900).

²⁾ *Berthelot*, Chemische Wirkungen durch dunkle Entladungen. *Compt. rend.* T. 126. p. 561, 567, 609, 615, 671, 681, 691, 775 (1898).

³⁾ *Walther Löb*, Studien über die chemische Wirkung der stillen elektrischen Entladung. *Zeitschr. f. Elektrochemie.* Bd. 12. S. 282 (1906). Zur Kenntnis der Kohlensäureassimilation. *Landwirtschaftl. Jahrbücher.* Bd. 35. S. 541 (1906).

⁴⁾ *Berg* und *Knauthe*, Über den Einfluß der Elektrizität auf den Sauerstoffgehalt unserer Gewässer. *Naturwissenschaftl. Rundschau.* Jg. 13. Nr. 51 u. 52 (1898).

Für einen Induktionsapparat mit einer Maximalfunkenlänge von 15 cm wird diese Höchstleistung meist schon bei einer Primärstromstärke von etwa 4 Ampère bei 10 Volt Betriebsspannung erzielt. Als geeignete Verhältnisse haben sich die folgenden bewährt: Widerstand der Sekundärrolle etwa 10.000 Ohm; Widerstand der Primärrolle 0·2—0·3 Ohm. Die Primärwicklung befindet sich am besten unmittelbar fest auf dem inneren Eisenkern und ist mit diesem innerhalb des Hohlzylinders, auf dem die Sekundärspule liegt, gemäß des durch die Länge der Verbindungsdrähte zwischen Primärspule und Kondensator gewährten Spielraumes verschiebbar. Dadurch ist man in der Lage, die Entfernung des Unterbrecherhammers vom Eisenkern, welche die Exaktheit der Unterbrechungen beeinflusst, zu variieren.

Gleichfalls von Bedeutung für ein gleichmäßiges ruhiges Arbeiten des Instruments und zur Erzielung geeigneter Oszillationen ist die Größe bzw. das Gewicht des Unterbrecherhammers. Ein leichter Hammer ist im allgemeinen vorzuziehen; jedoch sind diese Verhältnisse in jedem Fall durch Ausprobieren zu ermitteln. Man kann das Gewicht leicht durch Vergrößerung oder Verkleinerung des am Kupfer- oder Messingarm des Hammers sitzenden Eisenstücks verändern. Dasselbe soll im Ruhezustande des Apparates 0·5—1 cm von dem Eisenkern der Primärspule entfernt sein. Als Kontaktmaterial ist nur Platiniridiumlegierung (10—20% Iridium) zu empfehlen.

Bei dem elektrolytischen (*Wehnelt*) Unterbrecher sind solche Vorsichtsmaßregeln nicht erforderlich; er wird meist zum Betrieb von Röntgenröhren verwandt. Eine Röntgeneinrichtung ist im allgemeinen für Versuche mit stiller Entladung ohne weiteres anwendbar, nur sind die Dimensionen der Entladungsapparate den hohen Energielieferungen anzupassen, die leicht einen Funkendurchgang statt der funkenlosen Entladung veranlassen.

Sehr geeignet schließlich sind die von der Elektrizitätsgesellschaft Sanitas in Berlin in den Handel gebrachten Rotax-Quecksilberunterbrecher, bei denen durch einen Elektromotor Quecksilber unter Petroleum zentrifugal in eine Rinne geschleudert wird, durch die eine exzentrisch rotierende Lederscheibe mit einzelnen Kontaktstellen streift. Durch Verschiebung der Exzentrizität kann man die Unterbrechungszahl variieren; ebenso durch die Umdrehungsgeschwindigkeit des Motors, die durch einen äußeren Widerstand regulierbar ist. Da man schließlich die Stromstärke in der Primärspule beliebig einstellen, sowie die Stellung der Kontaktscheibe festlegen kann, ist man imstande, ganz genau definierte Verhältnisse zu schaffen und jederzeit zu reproduzieren.

Das ist besonders wichtig, weil außer der genauen Definition der Versuchsbedingungen keine einfache Methode existiert, die von der Sekundärspirale gelieferte elektrische Energie direkt zu messen. Ihre Berechnung aus den Werten des Primärstromes und der Einrichtung der Apparatur, Unterbrechungszahl, Zahl der Sekundärwindungen, deren Widerstand, Kondensatorwirkung usw. ist für die hier zu besprechende Arbeitsmethode wertlos, weil in der stillen Entladung eine Reihe von Prozessen nebenein-

Wandabstände, zwischen denen der Spannungsausgleich durch stille Entladung stattfindet. Im allgemeinen ist der beste Maßstab für die zu wählende Größe der Elektrisatoren die Funkenlänge in der Luft (Metallspitze gegen Metallplatte), die gleichzeitig einigermaßen über die Spannungsverhältnisse der Sekundärspirale orientiert. Bis zu einer Funkenlänge von 5 cm empfiehlt es sich nicht, über einen Wandabstand von 2 mm hinauszugehen, falls nicht die Untersuchung des Einflusses des Wandabstandes Selbstzweck ist. Wie groß die Bedeutung dieser Versuchsbedingung auf den qualitativen Gang der Reaktionen sein kann, geht aus einer Arbeit *de Hemptinne*¹⁾ hervor. Er erhielt z. B. aus Kohlenoxyd und Wasser bei einem Wandabstand von 2–3 mm Ameisensäure; bei 7 mm Abstand daneben Kohlensäure.

Der Zusammenhang der chemischen Wirkungen elektrischer Schwingungen mit deren Wellenlängen, mit dem Druck und der Temperatur der Gase ist auch mehrfach²⁾ untersucht worden, jedoch ohne hier zu berücksichtigende Resultate zu geben.

Die Einrichtung zweckmäßiger Elektrisatoren möge an Hand einer Reihe von Skizzen beschrieben werden.

Der Apparat von *Berthelot*³⁾ (Fig. 529) eignet sich nur für Versuche in kleinerem Maßstabe, weniger für Dauerversuche mit stetiger Erneuerung des Reaktionskomponenten.

Einen Apparat zur Behandlung schwer flüchtiger Flüssigkeiten, wie Glyzerin, und fester Körper hat *de Hemptinne*⁴⁾ angegeben. Er besteht (Fig. 530) aus einer ca. 70 cm langen, 4 cm breiten Röhre *A'*. Die Flüssigkeit oder der feste Körper befindet sich bei *d*. Die Röhre *A'* ist zwischen von einander isolierten Metallplatten, welche durch Drähte mit der Sekundärwicklung des Induktors in Verbindung stehen, angebracht. Man pumpt *A'* aus und kann aus der Änderung des Quecksilberstandes in *L* das

Fig. 529.

Fortschreiten der Reaktion beobachten. Will man die flüchtigen Zersetzungsprodukte analysieren, so muß man sie so rasch wie möglich zur Vermeidung von Nebenreaktionen aus *A'* entfernen. Zu dem Zwecke ist *A'* mit *A* verbunden und, da der ganze Apparat luftleer gehalten wird, so werden die entstehenden Zersetzungsprodukte in dem Maße, wie sie sich bilden, nach *A* hinübergezogen. Durch Schließen oder Öffnen der betreffenden

¹⁾ *Hemptinne*, Über die Synthesen organischer Substanzen durch dunkle elektrische Entladung. Bull. de l'Acad. roy. de Belg. [3.] T. 34. p. 269 (1897).

²⁾ *Maquenne*, Bull. soc. chim. [2.] T. 37. p. 298 (1882); T. 40. p. 60 (1883). — *Hemptinne*, Untersuchung über die chemische Wirkung elektrischer Schwingungen. Zeitschr. f. physikal. Chem. Bd. 22. S. 358 (1897); Bd. 23. S. 483 (1897).

³⁾ *Berthelot*, Essai de Mécanique chimique. Paris II p. 369 (1879).

⁴⁾ *Hemptinne*, Über die Zersetzung einiger Stoffe unter dem Einfluß elektrischer Schwingungen. Zeitschr. f. physikal. Chem. Bd. 25. S. 295 (1898).

Hähne und durch Heben des Quecksilberreservoirs *C* können die Gase aus *A* in die Bürette *E* gebracht und analysiert werden.

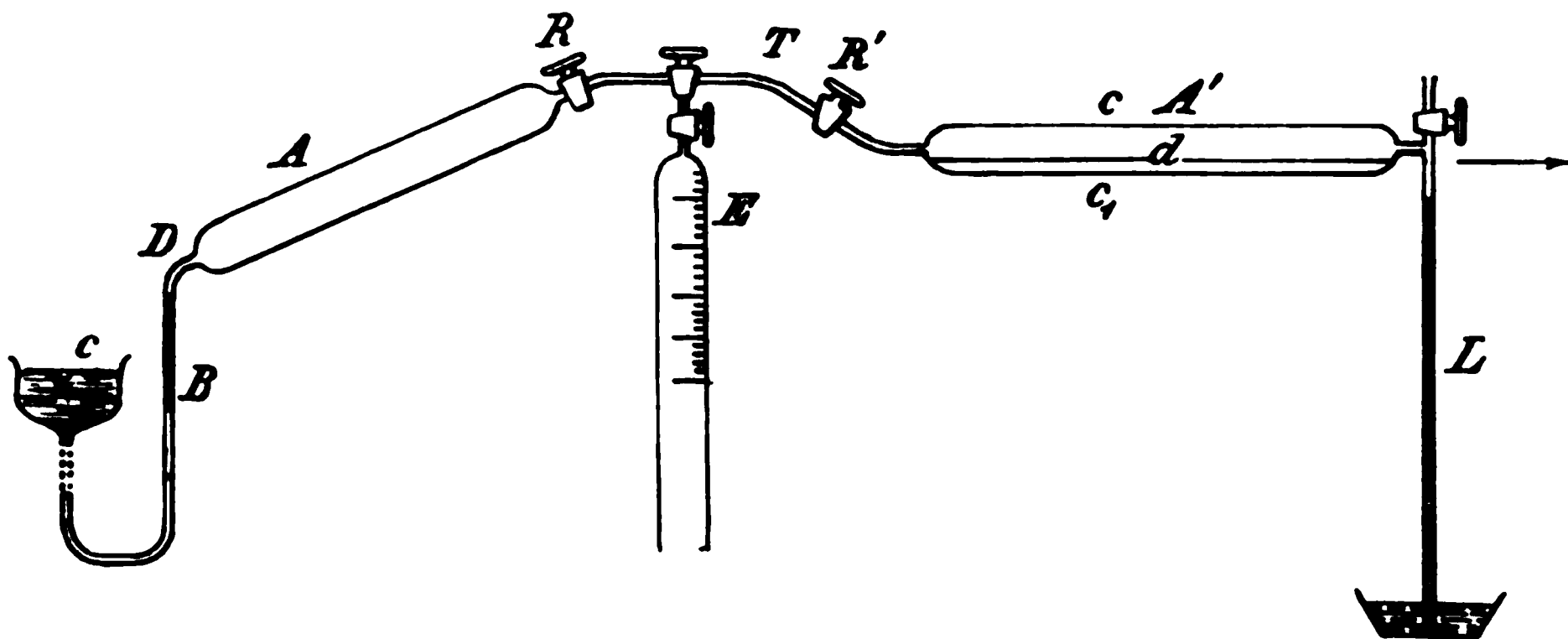


Fig. 530.

Ein Apparat, welcher für die Zersetzung der Dämpfe siedender Flüssigkeiten geeignet ist¹⁾ (Fig. 531), besitzt einen auf das mit Rückflußkühlung versehene Entladungsrohr, das eine innere und eine äußere Kochsalzelektrode in Glasröhre und Glasmantel enthält, aufgeschliffenen Siedekolben. Durch den Rückflußkühler werden die entweichenden Gase aufgefangen.

Für Dauerversuche ist von L^öb²⁾ eine Einrichtung angegeben, welche ständige Erneuerung der Reaktionskomponenten oder eines Teiles derselben gestattet (Fig. 532).

Der Entladungsraum *c*, ein Glaszylinder (Fig. 532) von 40 *cm* Länge und 1·4 *cm* innerem Durchmesser, trägt, konzentrisch eingeschmolzen, das 43 *cm* lange und 1 *cm* weite (äußerer Durchmesser), oben offene, unten geschlossene Glasrohr *a*, das die innere Belegung, verdünnte Kochsalzlösung, aufnimmt. Der Wandabstand im Entladungsraum beträgt also 2 *mm*. Auf *c* ist außen der oben offene, 37 *cm* lange und 3·5 bis 4 *cm* weite Glasmantel *b* aufgeschmolzen, der gleichfalls mit verdünnter Kochsalzlösung als äußerer Belegung gefüllt wird. Durch Platindrähte wird der Strom der Sekundärspirale des Induktoriums den beiden Belegungen zugeführt. In dem höchsten Punkte des Entladungs-

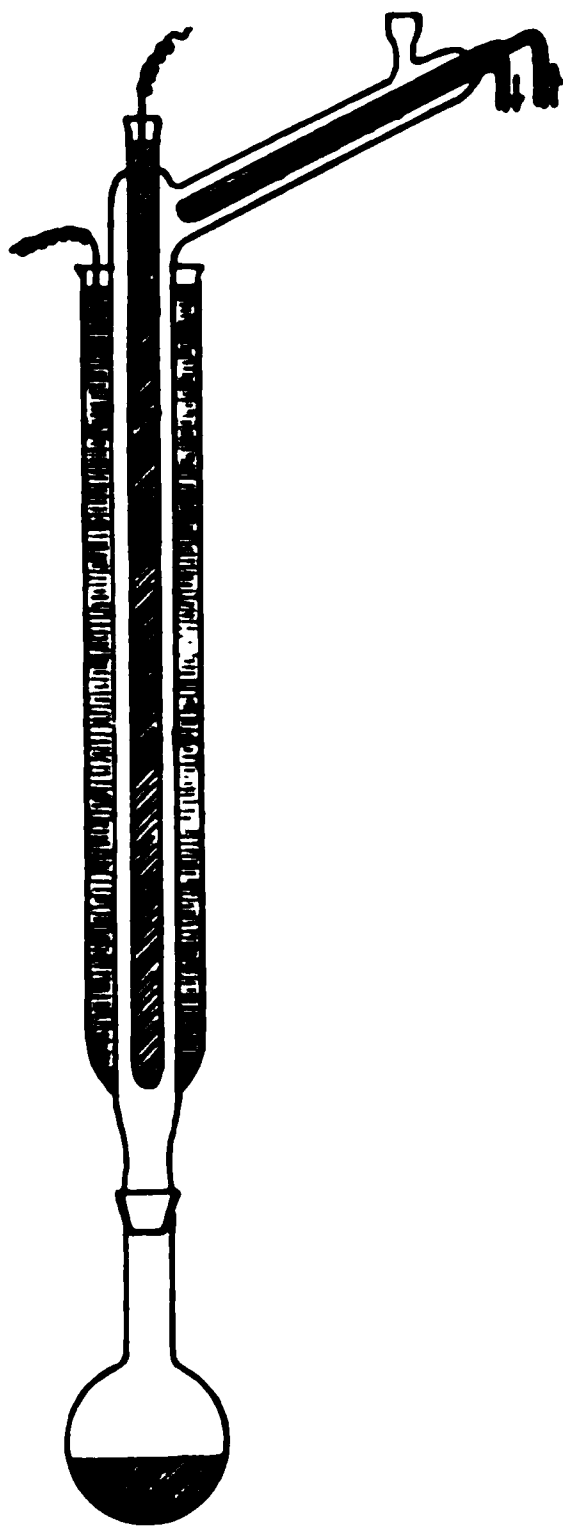


Fig. 531.

¹⁾ Walther L^öb, Studien über die chemische Wirkung der stillen elektrischen Entladung. Zeitschr. f. Elektrochemie. Bd. 12. S. 285 (1906).

²⁾ l. c.

raumes sitzt das Kapillarrohr *f* mit eingeschliffenem Dreiweghahn, der einerseits die Kommunikation mit der Luft, andererseits mit der *Hempelschen* Bürette *C* gestattet. Am unteren Ende erweitert sich das Entladungsrohr *c* zu dem 3 cm langen, kugelförmigen Ansatz *d*, der sich nach unten zu einem einige Zentimeter langen Glasrohr mit eingeschliffenem Dreiweghahn *e* verjüngt. Letzterer verbindet das Entladungsrohr entweder mit der Bürette *B* oder dem Glaskolben *D*, oder schließlich Bürette mit Kolben.

Fig. 682

Die durch einen Glashahn verschließbare Bürette *B* trägt seitlich an einem genügend langen Gummischlauch, der durch einen Quetschhahn verschließbar ist, das Niveauglas *g*.

Die Bürette *B* ist mittelst ihres umgebogenen, schwach nach unten geneigten Endes, des Glasrohres *h*, durch einen starken, kurzen Gummischlauch an den Elektrisator angeschlossen, so daß ihr Inhalt bei entsprechender Hahnstellung vollständig in den Kolben *D* abfließen kann.

Zur Füllung des Apparates wird zunächst der ganze Entladungsraum durch Heben des Niveauglases *g*, während der Glashahn von *B* verschlossen bleibt, mit der Reaktionsflüssigkeit, etwa Wasser, gefüllt, bis dieses bei *j* an die Luft austritt. Sodann wird nach Verschuß des Quetschhahnes des Gummischlauches und Öffnung des Glashahnes von *B* das Reaktionsgas, etwa Kohlensäure, aus der *Hempelschen* Bürette *C* bei entsprechenden

Hahnstellungen übergeführt, so daß das Wasser in die Bürette *B* gedrängt wird und der Entladungsraum *c* ganz von Gas erfüllt ist. Der Quetschhahn des Gummischlauches bleibt während des Versuches geschlossen, die Bürette *B* bleibt offen und zuweilen mit dem Entladungsraum *c* in Verbindung, so daß das Gas sich unter etwas höherem Druck, als dem jeweiligen Atmosphärendruck, befindet, da die Niveaudifferenz der Flüssigkeitssäulen in *B* und *A* hinzukommt.

Die Volumänderung während der Entladung läßt sich unter Berücksichtigung der Druckverhältnisse aus dem Stand der Flüssigkeitssäule in der graduierten Bürette *B* verfolgen.

Das Gas im Elektrisator wird nach geeigneter Zeit, die von dem Fortschritt der Zersetzung abhängt, erneuert. Die Gasmenge ist so bemessen, daß in *d* eine etwa 2 bis 3 cm hohe Flüssigkeitsschicht bleibt. Verzichtet man überhaupt auf die Beobachtung der Volumveränderung, so ist die ganze Bürette *B* entbehrlich: der Gummischlauch von *g* kann in diesem Falle unmittelbar an den Elektrisator angeschlossen werden.

Nach Beendigung eines Versuches wird das Gas in die Bürette *C* durch Senken des *Hempelschen* Niveauzylinders *E* zur Analyse zurückgeführt, neues Gas in der beschriebenen Weise in den Entladungsraum und schließlich nach Abschluß des ganzen Versuches die Flüssigkeit aus *c* und *B* unter wiederholter Durchspülung mit dem in *g* befindlichen Wasser in den Kolben *D* zur qualitativen und quantitativen Analyse gebracht.

Um bei Anwendung stärkerer elektrischer Entladungen die thermischen Einflüsse möglichst auszuschließen, ist es zweckmäßig¹⁾, die als Elektroden dienenden Flüssigkeiten dauernd zu kühlen, wie es in der Fig. 533 angedeutet ist. Der Außenelektrolyt enthält einen von kaltem Wasser durchströmten Schlangenkühler aus Glas, der Innenelektrolyt einen dünnwandigen Innenkühler. Beide Kühlsysteme stehen unter sich und mit der Wasserleitung in Verbindung. Die übrige Anordnung entspricht im Prinzip der in Fig. 532 skizzierten.

Ein Elektrisator, der Reaktionen zwischen Flüssigkeiten und Gasen vermitteln soll ist in Fig. 534 abgebildet.²⁾ Der Entladungsraum, eine 25 mm weite Glasröhre, umgibt die als Elektroden dienenden Elektrolyte, welche sich in horizontalen, 5 mm weiten, einseitig verschlossenen Glasröhren befinden, die 5 mm voneinander entfernt sind. Durch diese Anordnung, in der die zur Reaktion zu bringende Flüssigkeit den halben Apparat erfüllt, wird zweierlei erreicht. Einmal ist die Berührungsfläche zwischen Flüssigkeit und Gas eine möglichst große; ferner sind die beiden Reaktionskomponenten je einer Elektrode zugeordnet und von der zweiten getrennt, so daß zwischen ihnen trotz des fortwährenden Wechsels der Polarität stets die gesamte Potentialdifferenz herrscht, welche die stille Entladung im Innern des Entladungsraumes herbeiführt. Der chemische Effekt ist dadurch um ein Mehreres erhöht. Der Apparat läßt sich zu Dauerversuchen

¹⁾ *Wiedemanns Elektr. Physik*, 2. Aufl., S. 100.

²⁾ *Wiedemanns Elektr. Physik*, 2. Aufl., S. 100.

wie ohne weiteres ersichtlich, leicht der in Fig. 532 angegebenen Anordnung einfügen.

Fig. 533.

Bei der Gegenwart einer 110 oder 220 Volt Lichtleitung wählt man am besten einen Rotax-Quecksilberunterbrecher, dessen Motor auf die betreffende Spannung eingestellt ist. Um diese zu regulieren, kann man außer der Variation des Primärstromes entweder eine Funkenstrecke in

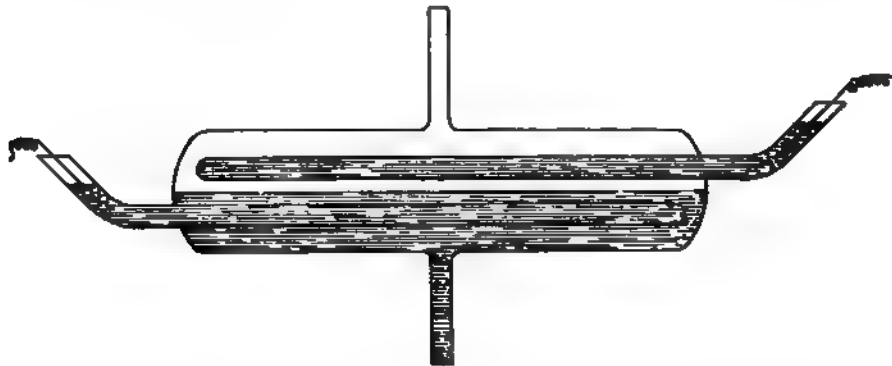


Fig. 534.

eine der zum Elektrisator führenden Sekundärleitungen einschalten, die, wie ein Widerstand, spannungserniedrigend wirkt, aber oft die Funkenbil-

dung im Elektrisator in störender Weise vermehrt. Besser läßt man den ganzen Sekundärstrom sich durch die Funkenstrecke entladen und zweigt erst von Spitze und Platte derselben die Leitungen zum Elektrisator ab. Je größer oder kleiner die Funkenstrecke ist, desto höher oder niedriger ist die auf den Elektrisator entfallende Potentialdifferenz, deren Verteilung auf Funkenstrecke und Elektrisator durch das Verhältnis ihrer Widerstände bestimmt ist.

Zu den Entladungserscheinungen gehört auch die von *J. Rosenthal*¹⁾ beobachtete Zerlegung hochkomplizierter chemischer Verbindungen im schwankenden magnetischen Kraftfeld.

Leitet man durch ein Solenoid einen Gleichstrom unter Einschaltung eines elektrolytischen Unterbrechers oder bringt man dasselbe in den Nebenschluß eines Flammenbogens mit einer veränderlichen Selbstinduktion und einer Kapazität, so entstehen bei 5—10 Ampère Schwingungen, die auf hochmolekulare, in das Solenoid gebrachte Substanzen chemisch wirksam sind. Für jeden Stoff besteht eine bestimmte zur Reaktion erforderliche Frequenz, die z. B. für Stärke zwischen 440 und 480 Schwingungen in der Sekunde liegt. Unterbrochener Gleichstrom und Wechselstrom verhalten sich darin gleich. Bei Stärke findet eine hydrolytische Spaltung statt in der Weise und Reihenfolge, wie sie durch diastatische Fermente bewirkt wird. In ähnlicher Weise werden Proteine in Albumosen und Peptone zerlegt.

¹⁾ *Rosenthal*, Zerlegung hochkomplizierter chemischer Verbindungen im schwankenden magnetischen Kraftfeld. Sitzungsbericht der kgl. preußischen Akademie der Wissenschaften. Berlin 1908. Bd. 20.

Methoden zur Bestimmung der Reaktion tierischer und pflanzlicher Flüssigkeiten und Gewebe.¹⁾

Von **Hans Friedenthal**, Nicolassee bei Berlin.

Titration zur Bestimmung des Säuregehaltes und Alkaligehaltes von Flüssigkeiten.

Unter der Reaktion einer wässrigen Lösung versteht die physikalische Chemie das Verhältnis des H^+ -Ionengehaltes dieser Lösung zum OH^- -Ionengehalt. Man gibt an, wieviel Gramm H^+ -Ionen im Kubikzentimeter (die gebräuchlichsten Angaben einer Normallösung beziehen sich leider noch meist auf den Liter) enthalten sind. Ist der Gehalt einer Lösung an H^+ -Ionen und OH^- -Ionen gleich 1 ($\frac{OH^+}{H^-} = 1$), so bedeutet dies neutrale Reaktion einer Lösung, ($\frac{H^+}{OH^-} < 1$) bedeutet basische Reaktion und $\frac{H^+}{OH^-} > 1$ bedeutet saure Reaktion. Da das Ionenprodukt des Wassers $cH^+ \cdot cOH^- = K$ konstant ist, genügt in jedem Falle die Angabe der Konzentration an H^+ -Ion, weil durch diesen und die experimentell bestimmte Konstante (K) der OH^- -Gehalt derselben Lösung eindeutig bestimmt ist. Das Ionenprodukt des Wassers (die sogenannte Dissoziationskonstante) beträgt nach *Kohlrausch* und *Heydweiller* für verschiedene Temperaturen:

	0°	2°	10°	18°	26°	34°	42°	50°	100°
Ionenkonzentration g/cm^3	0.35	0.39	0.56	0.80	1.09	1.47	1.93	2.48	8.5
H_2 Wasser (Ionenprodukt)	0.12	0.15	0.31	0.64	1.2	2.15	3.7	6.15	72

¹⁾ Vgl. *Hamburger*, Osmotischer Druck und Ionenlehre. II. 1904. Sehr genaue Angaben der Gaskettenmessung in brauchbarer Form. — *Fritz Glaser*, Indikatoren der Azidimetrie und Alkalimetrie. Wiesbaden. Kreidels Verlag. 1901. — *Hans Friedenthal*, Arbeiten aus dem Gebiet der experimentellen Physiologie. Jena. Verlag von Gustav Fischer. 1908. Darin auch weitere Literatur über Reaktionsmessungen.

Dissoziationskonstante besitzt, welche der Einheit nahe liegt. Lösungen, welche ein Gemenge von schwachen Säuren und Basen enthalten, lassen sich bei dem heutigen Stande der Titrationstechnik nicht einfach titrieren, ebenso wenig Lösungen mit nur einem extrem schwachen Elektrolyten.

Alle Flüssigkeiten, welche nur starke Säuren oder starke Basen enthalten, lassen sich leicht titrieren. Man versetzt einen genau gemessenen Bruchteil der zu prüfenden Lösung mit irgend einem der üblichen Indikatoren, bis die eintretende Färbung eben deutlich ist und fügt von einer Lauge oder Säure von bekanntem Gehalt soviel hinzu, bis eben ein Farbumschlag zu erkennen ist. Die Zahl der bei der Titration verbrauchten Moleküle gibt alsdann sogleich die Zahl der Säure- respektive Basenäquivalente in dem gemessenen Volum der zu untersuchenden Lösung mit großer Schärfe. Es bleibt ziemlich gleichgültig, welcher der üblichen Indikatoren Verwendung fand. Je stärker der Gehalt der untersuchten Lösung an Säure oder Base war, desto größer ist im allgemeinen die relative Genauigkeit der Titration. Titriert man Säurelösungen, die 1×10^{-4} normal sind (soge-

nannte $\frac{N}{10}$ -Lösungen auf den Liter bezogen), Schwefelsäure mit einer gleichstarken Lauge, z. B. Kalilauge, so findet bei allen gebräuchlichen Indikatoren nach Zugabe der gleichen Menge Lauge ein scharfer Umschlag statt. Der Fehler überschreitet in diesem Falle nicht 0.1% der Messungsgröße. Bei stärkeren Verdünnungen treten Abweichungen der beobachteten Zusatzmenge ein gegenüber der theoretisch erforderlichen Menge. So verbrauchte *Glaser* (l. c.) bei Titration von $10 \text{ cm}^3 \frac{N(\text{cm}^3)}{10^{-5}} \text{ H}_2\text{SO}_4$ in 25 cm^3

Wasser mit Methylorange $9.55 \text{ cm}^3 \frac{N(\text{cm}^3)}{10^{-4}} \text{ NaOH}$, bei Titration von 10 cm^3

$\frac{N}{10^{-5}} \text{ H}_2\text{SO}_4$ mit Phenolphthalein, dagegen $10.7 \text{ cm}^3 \frac{N}{10^{-6}} \text{ NaOH}$. Bei einer scharfen Titration muß der Umschlag bei Zusatz von 0.1 bis 0.2 cm^3 der Titrierflüssigkeit deutlich sein, was nicht immer genügend beachtet wird.

Herstellung von Normallösungen für Titrationsen.

Als Standardlösungen verwendet man mit ausreichender Genauigkeit die im Handel erhältliche $\frac{n}{10^{-3}}$ Schwefelsäure oder Salzsäure (Normal-

schwefelsäure genannt [Liter]) sowie $\frac{n}{10^{-3}}$ Kalilauge oder Natronlauge.

Die Laugen lösen nach einiger Zeit gewöhnlich Bestandteile der Vorratsflaschen auf und setzen Niederschläge ab, ohne an Genauigkeit merklich einzubüßen. Wichtig ist es, die Laugen durch ein Natronkalkrohr vor der Berührung mit der Kohlensäure der Luft auch beim Abfüllen zu schützen. *Kossel* hat eine sehr praktische Natriumpresse angegeben, welche gestattet,

Normallaugen aus metallischem Natrium sich schnell und genau zu bereiten. Will man sich eine kohlensäurefreie Natronlauge oder Kalilauge bereiten, so tut man gut einen der gebräuchlichen Exsikkatoren mit Leitfähigkeitswasser statt wie sonst mit H_2SO_4 zu beschicken und metallisches Natrium oder Kalium in einer Silberschale den Wasserdämpfen auszusetzen, nachdem der Exsikkator gut luftleer gepumpt wurde. Allmählich verwandelt sich das Metall in eine kohlensäurefreie Lösung von NaOH respektive KOH . Die konzentrierte wässrige Lösung wird mit Leitfähigkeitswasser verdünnt und mit $\frac{n}{10^{-3}}$ (cm^3) Oxalsäure auf $\frac{n}{10^{-4}}$ (cm^3) eingestellt. Die Bereitung einer Standard-Sodalösung als Ausgangspunkt für die Maßanalyse erfordert größere Vorsicht und führt häufiger zu ungenauen Resultaten als die Verwendung von Oxalsäure.

Geräte zur Ausführung der Titrationsen.

Zur Ausführung genauer Titrationsen bedarf man geprüfter Normalbüretten mit Zehntelkubikzentimeterteilung. Am geeignetsten sind solche, welche einen kleinen Glastrichter zum bequemen Nachfüllen am oberen Ende angeschmolzen tragen. Zur Verhinderung einer ungenauen Ablesung durch falsche Augenhöhe beim Ablesen dient entweder eine Visiervorrichtung mit zwei straff gespannten Menschenhaaren, welche an der Bürette verschoben werden kann, oder der *Schellbachs*che Streifen, ein schwarzer Längsstreifen auf weißem Grunde. Visiert man durch die Flüssigkeit einer Bürette mit *Schellbachs*chem Streifen, so zeigt eine schwarze Spitze auf den gesuchten Teilstrich bei richtiger Augenhöhe, bei falscher Augenhöhe sieht man keine symmetrisch gestaltete Spitze. Man beachte, daß stets auf den unteren Rand des Flüssigkeitsmeniskus bei Ablesungen eingestellt wird.

Ein Titriergestell muß 2 solcher Büretten enthalten, damit niemals die Säurebürette mit Lauge beschickt wird und umgekehrt. Zur Vermeidung von Verwechslungen beklebe man die Säurebürette mit einem Streifen roten Lackmuspapieres, die Laugebürette mit blauem Lackmuspapier und mache durch Lackieren das Papier wasserdicht. Als Untergrund verwendet man eine weiße Milchglasplatte zur genauen Erkennung des Farbumschlages. Sämtliche Geräte für Titrationsen sollen aus Jenenser Normalglas gefertigt sein, namentlich die Titrierkölbchen, da aus gewöhnlichem Glase reichlich Bestandteile von Laugen ausgelöst werden, welche den Titer schwacher Laugen verändern.

Als Titrierkölbchen verwendet man zweckmäßig schlanke Erlenmeyerkölbchen aus Jenenser Glas mit engem Halse, welche ein Umschütteln der Flüssigkeit ohne Umherspritzen gestatten. Man verwende stets so wenig wie möglich Flüssigkeit bei Ausführung der Titrationsen bis zu einer unteren Grenze von etwa 10 cm^3 .

Als Pipetten zur Entnahme gemessener Flüssigkeitsmengen verwende man Normalpipetten, welche auf Ausfluß geeicht sind und achte auf die

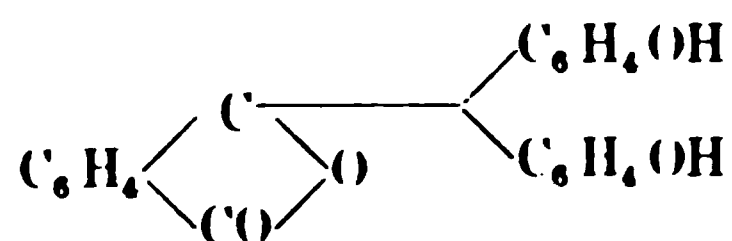
Temperatur der Lösungen bei genauen Messungen. Gewöhnlich ist das Volum der Pipetten geeicht bei 18° C. Als Meßkolben dienen Normalmeßkolben, ebenfalls bei 18° geeicht und geprüft, zweckmäßig aus Jenenser Glas (nicht unbedingt notwendig).

Beim Ausspülen der Meßkolben, Titrierkolben und Pipetten überzeugt man sich sehr zweckmäßig mit phenolphthaleinhaltigem Wasser von der Abwesenheit jeder alkalischen Reaktion, da starke Laugen recht festhaftende Überzüge am Glase bilden, während Säuren sich sehr leicht durch Ausspülen entfernen lassen. Mit Hilfe eines *Abeggschen* Dampfapparates reinigt man die Kölbchen am raschesten und sichersten etwa 10 Minuten lang mit strömendem Dampf und bläst sie mit einem Blasebalg, während sie noch heiß sind, trocken. Bei genauen Messungen suche man den Neutralitätspunkt stets von zwei Seiten zu erreichen und ist dann bei Übereinstimmung der Resultate vor Irrtümern ziemlich sicher. Hat man eine Säure zu titrieren, so titriert man sie einerseits mit $\frac{n}{10^{-4}}$ Alkali, andererseits fügt man einen Überschuß (genau gemessen) von Alkali zu der Säure und titriert mit $\frac{n}{10^{-4}}$ Säure den Überschuß zurück. Die Abweichungen sollen 0.1 cm³ nicht überschreiten.

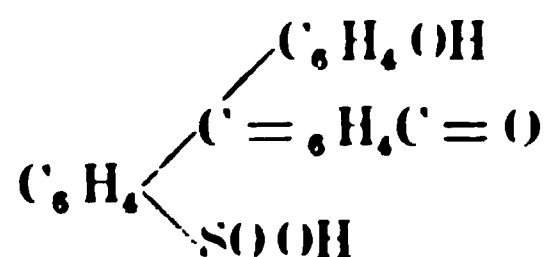
Indikatoren.

Indikatoren sind Farbstoffe, welche einen Farbenwechsel in wässriger Lösung erleiden durch intramolekulare Umlagerungen, welche eine Änderung der „chromophoren“ Gruppen im Farbstoffmolekül hervorrufen. Verschwindet die Farbe, so verschwindet auch die chromophore Gruppe, ändert sich die Farbe, so ändert sich die chromophore Gruppe. Diese Änderung der chromophoren Gruppe im Farbstoffmolekül kann in wässriger Lösung in zahlenmäßiger Abhängigkeit stehen von dem Gehalt der Lösung an H⁺-Ionen: in diesem Falle ist der Farbstoff als Indikator brauchbar. Ausdrücklich sei hier aber darauf aufmerksam gemacht, daß eine Reihe von anderen Faktoren die chromophoren Gruppen und damit die Indikatorfarbe beeinflussen können, unabhängig von dem H⁺-Ionengehalt der Lösung. Bei Anwesenheit einer solchen störenden Substanz, welche mit dem Indikator gefärbte Verbindungen eingeht, ist die Messung des H⁺-Ionengehaltes durch den Indikator unmöglich. So bilden Eisensalze sehr häufig Verbindungen mit Indikatoren, deren Farbe vom H⁺-Ionengehalt der wässrigen Lösung unabhängig ist. In diesen Fällen kann man ohne Indikatorzusatz titrieren und durch Leitfähigkeitsmessungen oder durch Gasketten den Neutralitätspunkt feststellen. Durch Zufügen einer hochmolekularen Säure zu einer basischen Lösung nimmt die Leitfähigkeit ab wegen Verschwindens der schnellen OH⁻-Ionen. Ist der Neutralitätspunkt überschritten, so nimmt die Leitfähigkeit rasch zu wegen Auftreten des schnellen H⁺-Ions. Man kann daher durch Leitfähigkeitsmessungen den Neutralitätspunkt in geeigneten Fällen ohne Zusatz eines Indikators erkennen. Sehr viel mühsamer als durch Leitfähigkeitsmessungen

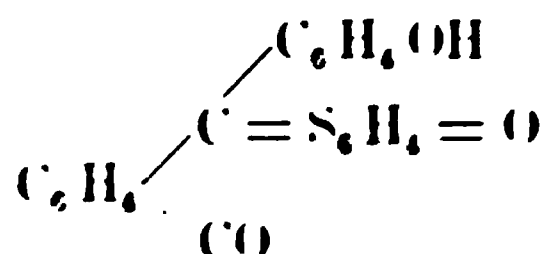
kann man schließlich durch Gaskettenmessungen ebenfalls den Neutralitätspunkt erkennen und damit eine sonst unmögliche Titration zu Ende führen. In den meisten Fällen wird es aber gelingen, mit Indikatoren zum Ziele zu gelangen. Fälschlicherweise wurden früher nach *Ostwald* die Indikatoren definiert als Säuren oder Basen, deren Dissoziationsgrad von dem H^+ Ionen-gehalt der Lösung nach dem Massenwirkungsgesetz bestimmt werden sollte. Gegen die Richtigkeit dieser Annahme spricht, daß die Mehrzahl der Farbumschläge der Indikatoren bei extrem hoher und extrem niedriger H^+ Ionenkonzentration erfolgt (siehe Tabelle von *Salm* und *Friedenthal*, l. c. S. 324), die Indikatoren müßten alsdann zu den stärksten Säuren oder Basen gehören, während sie in fast allen Fällen, wie nachgewiesen, extrem schwache Elektrolyte sind. Im Jahre 1892 wies *Bernthsen* darauf hin, daß der charakteristische Farbumschlag des Phenolphthaleins mit Alkali sehr wahrscheinlich darauf zurückzuführen sei, daß diese an sich farblose Verbindung als solche die Laktonformel



in ihren violetten Salzen hingegen die chinoide Formel



besitzt, welche derjenigen des Aurins



völlig entspricht. Bei der Bildung der Salze des Phenolphthaleins würde hiernach ein Bindungswechsel (Desmotropie) eintreten. Dampft man gefärbte Salze des Phenolphthaleins ein, so verschwindet die Dissoziation und die Ionen mit dem Wasser, die Färbung dagegen bleibt. *Nietzki* und *Burkhardt* gelang es, gefärbte nicht ionisierte Äther des Tetrabromphenolphthaleins herzustellen mit dem Chinonradikal und ebenso die isomeren nicht gefärbten laktoiden Äther. Daß die Farbererscheinungen an Umlagerungen der Indikator-molekel geknüpft sind, läßt sich direkt demonstrieren, wenn diese Umlagerungen nicht wie Ionenreaktionen mit unmeß-

barer Geschwindigkeit, sondern ganz allmählich vor sich gehen. Versetzt man im Reagenzglas eine $\frac{n}{10^{-3}}$ KOH mit einigen Tropfen einer alkoholisch wässrigen Hämateinlösung, so färbt sich die Flüssigkeit zuerst dunkelrot, um dann allmählich in Braun, zuletzt in Gelbgrün überzugehen. Langsame Änderung der Farbe beobachtet man bei einer nicht unbedeutlichen Zahl von Farbstoffen (Indikatoren). Alle aus der unrichtigen Dissoziationstheorie der Indikatoren gezogenen Schlüsse behalten ihre Richtigkeit für die zahlreichen Fälle, wo die Umlagerung im Farbstoffmolekül proportional dem H^+ Ionengehalt der Lösungen erfolgt. Glücklicherweise trifft dies bei der Mehrzahl der im Laboratorium üblichen wässrigen Lösungen zu. In allen diesen Fällen verhält sich der Indikator wie eine Säure oder Base, deren Dissoziationskonstante gleich dem H^+ Ionengehalt der wässrigen Lösung beim Umschlagspunkt des Farbstoffes wäre. In letzter Zeit haben *Michaelis* und *Rona*¹⁾ nachgewiesen, daß bei gewissen Indikatoren Neutralsalze Verschiebungen des Umschlagspunktes herbeiführen. Ein Salzzusatz von 1 Millimolekül eines Alkalisalzes wirkte dabei in der gleichen Weise wie ein Zusatz von 0.1 Millimolekül (rund) eines zweiwertigen Metallsalzes und ein Zusatz von rund 0.05 Millimolekül eines dreiwertigen Metallsalzes. Bei genügendem Neutralsalzzusatz flockte der Farbstoff nach einiger Zeit aus. Diese Versuche beweisen von neuem, daß die Indikatoren nicht in allen Fällen in ihrer Färbung vom H^+ Ionengehalt der Lösung abhängen. Es ist also nicht der Dissoziationsgrad des Indikators, wie oben auseinandergesetzt, von dem die Färbung abhängt, sondern die Umlagerung im Farbstoffmolekül, welche von den verschiedensten chemischen Faktoren abhängen kann. Die Abhängigkeit der Indikatorfärbungen vom Salzgehalt (und von chemischen Einflüssen ist nach der mehr orientierenden Arbeit von *Michaelis* und *Rona* einer erneuten systematischen Prüfung zu unterziehen.

Titration schwacher Säuren und Basen.

Für die Verwendung der Indikatoren zur Titration von Lösungen, welche nur starke Säuren oder Basen enthalten, entstehen keinerlei Schwierigkeiten aus der Empfindlichkeit der Indikatoren gegen das gebildete Neutralsalz, dagegen bietet die Aufgabe, mit Hilfe von Indikatoren genau festzustellen, wieviel Alkali in einer Lösung nicht durch starke Säure gebunden ist, respektive wieviel Säure nicht durch starkes Alkali gebunden ist, praktisch gewisse Schwierigkeiten, deren man durch gewisse Kunstgriffe Herr zu werden hoffte. Wenn wir eine Säure titrieren, so soll uns der zugesetzte Indikator den Punkt anzeigen, wo wir genau die äquivalente Menge der alkalischen Titrierflüssigkeit zugesetzt haben; titrieren wir eine Base, so

¹⁾ Zur Frage der Bestimmung der H^+ Ionenkonzentration durch Indikatoren. Zeitschr. f. Elektrochemie. 1908. Nr. 18. S. 251.

soll mit Hilfe des Indikators genau die äquivalente Menge der Säure gefunden werden. Nur bei starken Säuren und Basen ist aber der Äquivalenzpunkt mit dem Neutralitätspunkt identisch. Die Reaktion der Lösung eines chemisch neutralen Salzes ist nur dann neutral, wenn Säure und Base gleiche Dissoziationskonstante besitzen. Überwiegt die Dissoziationskonstante der Säure, erteilt das chemisch neutrale Salz der Lösung eine saure Reaktion, überwiegt die Dissoziationskonstante der Base, erteilt es dem Wasser eine basische Reaktion. Kennen wir die Dissoziationskonstanten von Säure und Base, können wir für jede Konzentration der Salzlösung den dazu gehörigen H^+ Ionengehalt berechnen.

Titrieren wir z. B. Borsäure mit Natronlauge, so können wir den H^+ Ionengehalt einer $\frac{n}{10^{-4}}$ Natriummetaboratlösung rechnerisch ermitteln.

Die Hydrolysenkonstante des $NaBO_2$: $K = \frac{k\text{-Wasser}}{k\text{-Säure}}$, $k\text{-Wasser} =$

$= 1.2 \times 10^{-20}$ (25° C), $k\text{-Borsäure} = 1.7 \times 10^{-12}$ (25°).

$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$ $\alpha =$ Hydrolysengrad
 $c =$ molekulare Konzentration der Salzlösung (g im cm^3 !).

$$C_{OH} = \alpha \cdot c \quad \alpha = \sqrt{\frac{1}{c} \frac{k\text{-Wasser}}{k\text{-Säure}}} \quad C_{OH^-} = \sqrt{\frac{k\text{-Wasser}}{k\text{-Säure}}}$$

$$\text{oder } C_{H^+} = \frac{kw}{C_{OH^-}} = \sqrt{\frac{k\text{-Wasser} \times k\text{-Säure}}{c}} \quad C_{H^+} = \sqrt{\frac{1.2 \times 10^{-20} \cdot 1.7 \times 10^{-12}}{10^{-4}}}$$

$C_{H^+} = 1.4 \times 10^{-14}$. Wir suchen daher bei Titration von Borsäure einen Indikator, welcher bei $C_H = 1 \times 10^{-14}$ eine möglichst scharfe Farbenänderung erleidet. Wir brauchen daher eine Tabelle, welche die Farbenänderungen der Indikatoren bei allen möglichen H^+ Ionenkonzentrationen in wässriger Lösung angeben. Eine solche Tabelle von *Salm* und *Friedenthal* möge hier ihre Stelle finden, sie erlaubt (Abwesenheit von Nebenreaktion vorausgesetzt) für jede Titration den geeigneten Indikator herauszufinden. Eine Prüfung der Indikatoren auf Salzempfindlichkeit wird nach den Untersuchungen von *Michaelis* und *Rona* der Wahl eines der geeigneten Indikatoren voranzugehen haben.

Die Farben der Tabellen beziehen sich auf Färbungen der Normalstufen nach *Friedenthal*.

Tabelle von

CH+ g im cm ³	$\frac{2n}{10^{-3}}$	$\frac{n}{10^{-3}}$	$\frac{n}{10^{-4}}$	$\frac{n}{10^{-5}}$	$\frac{n}{10^{-6}}$	$\frac{n}{10^{-7}}$	$\frac{n}{10^{-8}}$	$\frac{n}{10^{-9}}$	$\frac{n}{10^{-10}}$
Alizarin	grün- gelb	—	—	—	—	—	—	bräun- lichgelb	blaß lila
Alizarinblau S.	bräun- lichrot	gelb- lich, fast farblos	—	—	—	—	—	—	grün- lich
Alizaringrün B.	lila	fleisch- rot	—	—	—	—	—	—	—
Alizarinsulfo- saures Natron	gelb- grün	—	—	—	—	—	braun	rot	—
Alkaligrün . .	dunkel- grün	grün	—	—	—	hell- grün	schwach hellgrün	ganz schwach hellgrün	Spur grün- lich, später farblos
Alkannin . .	rosa	—	—	—	—	—	—	—	—
Azolithmin . .	rosa	—	—	—	—	—	—	rosa, Stich violett	violett
Benzopurpurin B.	blau	blau- violett	violett	—	rot- violett	rosa	gelb, Stich rot	—	—
Bittermandelöl- grün	gelb- braun	—	grün	blau	—	—	—	—	—
Cochenille . .	gelb	—	—	—	—	—	bräun- lichrosa	lila	—
Crocein. . . .	blau	rosa	—	—	—	—	—	—	—
Curcumein . .	lila	rot- orange	gelb	—	—	—	—	—	—
Cyanin	farblos	—	—	—	—	—	—	—	Spur hell- blau, fast farblos
Dimethylamido- azobenzol . .	him- beerrot	—	—	—	fleisch- farben	gold- gelb	—	—	—
Echtrot	gelbrot	gelb- braun	rot	—	—	—	—	—	—

CH+ g im cm ³	$\frac{2n}{10^{-8}}$	$\frac{n}{10^{-8}}$	$\frac{n}{10^{-4}}$	$\frac{n}{10^{-6}}$	$\frac{n}{10^{-6}}$	$\frac{n}{10^{-7}}$	$\frac{n}{10^{-8}}$	$\frac{n}{10^{-9}}$	$\frac{n}{10^{-10}}$
Eosinmethylen- blau	grün	hell- blau	blau	—	blau- violett	—	—	—	—
Fluorescein . .	grün- gelb	—	—	—	—	—	—	grüne Fluores- zenz	—
Gallein	orange	—	—	gelb	gelb, Stich rot	oran- gerot	rot	rot, Stich violett	—
Guajaktinktur .	farblos	—	—	—	—	—	—	—	—
Hämatein . . .	him- beerrot	rosa	grün- lich- grau	grün- gelb, lang- sam grau	—	grün- gelb	—	bräun- lich, Stich rot	hell lila
Heliantin I. . .	rosa	orange	—	—	—	—	—	—	—
Heliantin II. .	rosa	grün- gelb	—	—	—	—	—	—	—
Jodeosin	grün- gelb	rosa	—	—	—	—	—	—	—
Kongorot . . .	blau	—	—	—	—	violett	schar- lachrot	—	—
Lakmoid	rosa	—	—	—	—	—	violett	violett- blau	blau, Stich violett
Magdalarot . .	gelb	rosa	—	—	—	rot, Fluo- reszenz	—	—	—
Mauvein	gelb	grün	grün- blau	blau	violett	—	—	—	—
Methylgrün . .	grün- gelb	—	grün	blau	—	—	—	—	—

$\text{CH} +$ $g \text{ im } \text{cm}^3$	$\frac{2n}{10^{-3}}$	$\frac{n}{10^{-3}}$	$\frac{n}{10^{-4}}$	$\frac{n}{10^{-5}}$	$\frac{n}{10^{-6}}$	$\frac{n}{10^{-7}}$	$\frac{n}{10^{-8}}$	$\frac{n}{10^{-9}}$	$\frac{n}{10^{-10}}$
Methylorange .	rosen- rot	—	—	—	orange- rot	orange	gelb	—	—
Methylviolett .	gold- gelb	zeisig- grün	grün- blau	blau	violett	—	—	—	—
α -Naphtholben- zoin	bräun- lich- gelb	—	—	—	—	—	—	—	—
Neutralrot . .	cyan- blau	blau- violett	him- beer- rot	—	—	—	—	—	rosen- rot
p -Nitrophenol .	farblos	—	—	—	—	—	—	hell grünlich	grün- gelb
Phenacetolin .	gelb	—	—	—	—	bräun- lich- gelb	bräun- lichrot	rosenrot	—
Phenolphthalein	farblos	—	—	—	—	—	—	—	—
Rosolsäure . .	gelb	—	—	—	hell bräun- lich	—	—	—	rosa
Safranin . . .	blau	lila	rosen- rot	—	—	—	—	—	—
Säurefuchsin .	lila	lilarot	—	—	—	—	—	—	—
Tetrabromphe- nolphthalein .	farblos	—	—	—	—	—	—	—	—
Thymolphthalein	farblos	—	—	—	—	—	—	—	—
Tropäolin . . .	rot- violett	fleisch- rot	gelb	—	—	—	—	—	—

Methoden z. Bestimmung d. Reaktion tierischer u. pflanzl. Flüssigkeiten etc. 547

$\frac{CH+}{g \text{ im } cm^3}$	$\frac{2n}{10^{-2}}$	$\frac{n}{10^{-3}}$	$\frac{n}{10^{-4}}$	$\frac{n}{10^{-5}}$	$\frac{n}{10^{-6}}$	$\frac{n}{10^{-7}}$	$\frac{n}{10^{-8}}$	$\frac{n}{10^{-9}}$	$\frac{n}{10^{-10}}$
Tropäolin 0 .	gelb	—	—	—	—	—	grüngelb	—	—
Tropäolin 00 .	rot-violett	—	himbeerrot	fleischrot	gelb	—	—	—	—
Tropäolin 000 .	rosa	goldgelb	—	—	—	—	—	—	—
Trinitrobenzol .	farblos	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle der

Farbenumschläge II.

10-10	10-11	10-12	10-13	10-14	10-15	10-16	10-17	5mal 10-18	
—	—	—	—	—	—	—	violett- rot	gelb- rot	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	lila	violett	—	—	—	
rosa	rot	—	—	—	—	—	rot, lang- sam heller	rot, schnell farblos	
—	farblos	rosa	rot	—	—	—	rot, schnell farblos	rot einfal- lend, gleich darauf farblos	
—	—	—	grün	grün- blau	—	—	—	—	
—	—	—	—	grün- gelb	orange	rot- orange	—	—	
—	—	—	—	—	farblos	orange	rot- orange	fast farblos	
—	—	—	—	—	—	gelb, Stich rot	rosa	—	
—	—	—	—	—	—	—	rosen- rot	violett	

Bestimmung des Säurebindungsvermögens und des Basenbindungsvermögens tierischer und pflanzlicher Flüssigkeiten durch Titration.

Nur ein Teil der im Innern von Pflanzen und Tieren abgesonderten Flüssigkeiten weicht im H^+ -Ionengehalt merklich vom Neutralitätspunkte $\frac{H^+}{OH^-} = 1$ ab; ein großer Teil der Flüssigkeiten besitzt nicht nur eine Reaktion, welche dem Neutralitätspunkt naheliegt, sondern außerdem noch eine für die Organismen hochwichtige Resistenz gegen Reaktionsverschiebung, welche es verhindert, daß ein geringer Zusatz von Säuren oder Basen den H^+ -Ionengehalt der Flüssigkeiten stark verändert. Fügen wir eine starke Säure zu Blutserum in nicht allzu großen Mengen, so beobachten wir nur eine ganz geringe Reaktionsverschiebung, während in reinem Wasser ein ganz minimaler Zusatz starker Säure den H^+ -Ionengehalt um viele Zehnerpotenzen steigert. Setzen wir Basen zu Serum, so beobachten wir eine ähnliche Erscheinung, wenn auch die Resistenz gegen Säureverschiebung beim Blutserum sehr viel größer ist als die Resistenz gegen Basenverschiebung. Mit Hilfe der Titration mit starker Lauge KOH und starker Säure HCl können wir das Säurebindungsvermögen sowie das Basenbindungsvermögen tierischer und pflanzlicher Flüssigkeiten mit Zuhilfenahme geeigneter Indikatoren feststellen. Will man z. B. das Säurebindungsvermögen von Harn feststellen, so versetzt man ein gemessenes Harnvolumen mit einem gemessenen Volum $\frac{n}{10^{-3}}$ Salzsäure und titriert

mit $\frac{n}{10^{-3}}$ KOH den Säureüberschuß zurück unter Verwendung von Methylorange als Indikator. Wenn die Farbe der indikatorversetzten Lösung von Rosa nach Orange umschlägt, hört man mit dem Laugenzusatz auf und ersieht aus der Indikatorentabelle, daß jetzt der H^+ -Ionengehalt im Kubikzentimeter $\frac{n}{10^{-7}}$ g beträgt. Unter Berücksichtigung dieses H^+ -Ionengehaltes und des H^+ -Gehaltes der zugesetzten Salzsäure ergibt sich die Molenzahl im Harn, welche imstande ist, starke Säure zu binden, als Differenz zwischen der zugesetzten und der experimentell zurückbestimmten Säuremenge. Will man das Basenbindungsvermögen desselben Harnes bestimmen, so versetzt man ein gemessenes Volum Harn mit einem gemessenen Volum $\frac{n}{10^{-3}}$ KOH und titriert unter Verwendung von α -Naphtholbenzoin als Indikator mit $\frac{n}{10^{-3}}$ Salzsäure zurück bis ein Farbumschlag von grün in gelb eintritt. Aus der Indikatorentabelle ersehen wir, daß jetzt der H^+ -Gehalt der Lösung 10^{-14} beträgt. Unter Berücksichtigung dieses H^+ -Ionengehaltes ergibt sich das Basenbindungsvermögen des Harnes aus der Differenz zwischen den Mengen zugesetzter und experimentell zurücktitrierter Kalilauge. Wir

lernen auf diese Weise den Gehalt einer Flüssigkeit an Säuremolen kennen, welche nicht an starkes Alkali gebunden waren, und an Alkalimolen, welche nicht an starke Säure gebunden waren. Wichtig erscheint es, daß die Indikatorentabelle (bei Abwesenheit störender Nebenreaktionen) gestattet, den H^+ Ionengehalt der Gesamtendlösung mit in Rechnung zu ziehen und den Einfluß der Verdünnung unschädlich zu machen. Für die Wahl eines geeigneten Indikators kommt allein in Betracht der Hydrolysegrad des chemisch neutralen Salzes einer zu titrierenden Säure oder Base, in dem die Farbenänderung des benutzten Indikators bei dem H^+ Ionengehalt des chemischen Äquivalenzpunktes erfolgen soll.

Indikatoren mit sehr scharfen Farbänderungen sind Dimethylamidoazobenzol, Neutralrot, Rosolsäure und Thymolphthalein. Für jede Reaktionsstufe sind Indikatoren, welche brauchbare Titrationsresultate liefern, vorhanden.

Kunstgriffe bei Titrationen.

Die Erkennung des Farbumschlages vieler Indikatoren wird erleichtert, wenn man gefärbte Vergleichslösungen (Standardlösungen) von genau bekanntem H^+ -Gehalt zu Hilfe nimmt.

Bei manchen Farbstoffen hat man durch Zusatz gewisser indifferenten Farbstoffe störende Nuancen zu beseitigen gesucht. Bei Lakmoidlösungen kann man durch Zusatz von Malachitgrün einen störenden violetten Farbenton in reines Blau verwandeln. Bei künstlicher Beleuchtung lassen einige Indikatoren, wie Phenolphthalein, Methylorange, Kongorot, einen Farbumschlag recht wohl erkennen, andere Farbumschläge verlieren an Schärfe. Man kann bei stark gefärbten Flüssigkeiten oft mit Vorteil das Spektroskop zu Hilfe nehmen, und selbst wenn die Indikatorfarbe nicht mit bloßem Auge zu erkennen ist, aus Absorptionsbändern den Umschlag des benutzten Indikators recht genau feststellen.

Eine Ausnahmestellung unter den Indikatoren nimmt Jodeosin $C_{20}H_8J_4O_5$ ein. $\left(\begin{array}{c} C_6H_4 \cdots C \begin{array}{l} \swarrow S_6HJ_2(OH) \\ \searrow C_6HJ_2(OH) \end{array} (O) \\ \overline{(C \equiv O)} \quad (O) \end{array} \right)$ ein Tetrajodfluorescein. Man

verwendet diesen Indikator in ätherischer Lösung in einem Schüttelgefäß. Ein sehr geringer Säureüberschuß läßt die anwesende kleine Jodeosinmenge in den Äther übergehen, während die wässrige Schicht dann nahezu farblos erscheint. Selbst stark gefärbte wässrige Lösungen lassen sich auf diese Weise sehr scharf titrieren. Nach *Glaser* stellt man die ätherische Jodeosinlösung her, indem man $2 \times 10^{-3} g$ gereinigten und bis 100° getrockneten Jodeosins in $1000 cm^3$ wasserhaltigen Äthers löst. Der Äther muß durch Schütteln mit KOH von stets vorhandener Säure und durch wiederholtes Schütteln mit Wasser alsdann von Lauge befreit werden. Er wird über Wasser aufbewahrt, da er nur wasserhaltig Verwendung findet.

Borsäure bildet bei Gegenwart von Glycerin eine starke Säure, welche sich bequemer titrieren läßt als die schwache Borsäure.

Für die Titration von Aminosäuren, welche neben den Säuregruppen noch die basisch reagierende Aminogruppe enthalten, empfiehlt *Sørensen* den Zusatz von Formalin, welches die Aminogruppen mit Beschlag belegt, so daß die Säuregruppen allein wirksam bleiben und bequem titriert werden können.

Anwendung von Titration zu Molekulargewichtsbestimmungen.

Besitzt eine einheitliche, der Elementaranalyse nach unbekannte Substanz ausgesprochen saure oder basische Eigenschaften, so gelingt es nach der Formel $c = \frac{P}{100 M}$ leicht, durch Titration das Molekulargewicht (das theoretische) festzustellen, wenn es sich um einbasische Säure oder einsäurige Base handelt. Bei starken Elektrolyten erkennt man die Einzahl der dissoziierenden Stellen im Molekül daraus, daß man bei Titration mit verschiedenen Indikatoren scharfe Umschläge erhält, während mehrbasische Säuren oder mehrsaurige Basen der verschiedenen Stärke der Bindungen wegen mit verschiedenen Indikatoren verschiedene Werte für die Molekularkonzentration ergeben. Mit Hilfe von geeigneten Titrationsen müßte sich das (theoretische) Molekulargewicht selbst wasserkolloidaler Säuren, wie z. B. der Nukleinsäuren, feststellen lassen, wenn nur eine Gruppe im Molekül die anderen erheblich an Dissoziationskraft übertrifft und damit titrierbar wird.

Bestimmung der absoluten Reaktion von Flüssigkeiten, Bestimmung des H^+ Ionengehaltes mit Hilfe von Gasketten.

Als sehr genaue, aber leider in vielen Fällen mit Schwierigkeiten in der praktischen Anwendung verknüpfte Methode zur Messung des H^+ Ionengehaltes tierischer und pflanzlicher Sekrete kommt die Messung mit Hilfe *Nernstscher* Gasketten vor allem in Betracht. Die *Nernstschen* Gasketten wurden in der Physiologie zuerst angewendet von *Bugarsky* und *Liebermann*¹⁾, später in allerdings ungeeigneter Form von *Rudolf Höber* zur Bestimmung der Reaktion von Harn und Blut. Durch Fortführung von Kohlensäure gelangte *Höber* anfangs zu falschen Resultaten.

Höbers später angegebene Methode, durch Verwendung von Mischungen von Kohlensäure und Wasserstoff die Fortführung von CO_2 zu verhindern, ist nur anwendbar auf Flüssigkeiten, deren CO_2 -Tension man genau kennt und auch dann praktisch ungeeignet. *Farkas* verwandte wohl zuerst die *Nernstschen* Gasketten in einer physiologisch brauchbaren Form, welche bei genauer Innehaltung der Vorschriften zu einwandfreien Messungen führt. Allerdings wird man gut daran tun, durch eine zweite Methode, wo es möglich, die erhaltenen Resultate zu kontrollieren, um Irrtümer um ganze Zehnerpotenzen des H^+ Ionengehaltes zu vermeiden. Die Methode

¹⁾ Über das Bindungsvermögen eiweißartiger Körper für Salzsäure, Natriumhydroxyd und Kochsalz. *Pflügers Archiv*. Bd. 72. S. 56 (1898).

der Messung des H^+ Ionengehaltes von Lösungen mit Hilfe von Gasketten kann in günstigen Fällen Abweichungen von den theoretisch erforderlichen Werten ergeben, die 0.1% nicht überschreiten. Die Genauigkeit ist also eine sehr große.

Prinzip der Konzentrationsketten.¹⁾

Bringt man eine mit Platinschwarz überzogene, mit Wasserstoff gesättigte Platinelektrode in eine wässrige Lösung, so besteht eine Neigung des Wasserstoffes, in Ionenform (H^+) in Lösung zu gehen. Die Kraft, mit welcher dies geschieht, wird als elektrolytische Lösungstension oder als elektrolytischer Lösungsdruck bezeichnet. In jeder wässrigen Lösung befindet sich Wasserstoff in Ionenform, und jeder Konzentration an H^+ Ionen kommt in einer Lösung ein bestimmter Lösungsdruck zu, der identisch ist mit dem osmotischen Druck dieser Ionenkonzentration. Taucht man eine Wasserstoffelektrode in eine Lösung, deren osmotischer Druck von H^+ Ionen herrührend gleich dem Lösungsdruck ist, so bleiben Lösung und Elektrode unverändert, taucht man die Elektrode in eine Lösung von geringerer H^+ Ionenspannung, so gehen H^+ Ionen aus der Wasserstoffelektrode in die Lösung; taucht man die Elektrode in eine Lösung von geringerem H^+ Ionendruck, so gehen H^+ Ionen aus der Lösung in die Elektrode. Gehen Wasserstoffionen in die Lösung, so bringen sie positive Elektrizität in die Lösung und die Wasserstoffelektrode bekommt eine entsprechende negative Ladung, schlagen sich dagegen H^+ Ionen auf der Elektrode aus der Lösung nieder, so ladet sich die Elektrode positiv, während die anstoßende Flüssigkeitsgrenzschicht eine negative Ladung annimmt (Fig. 535 und 536).

Verbindet man jetzt die beiden Lösungen durch ein Glasrohr gefüllt mit Lösung A und die beiden Elektroden durch einen Draht, so entsteht ein elektrischer Strom, welcher im Schließungsdraht von B nach A gerichtet ist und so lange anhält, bis die H^+ Konzentration der Lösungen in beiden Gefäßen gleich geworden ist.

Die Spannung an den beiden Elektroden hängt ab von dem Konzentrationsunterschied der beiden Lösungen, so daß wir die Konzentration einer der beiden Lösungen bestimmen können, wenn wir den Spannungsunterschied der beiden Wasserstoffelektroden und die eine der beiden Konzentrationen kennen. Verwenden wir eine Lösung von genau bekanntem

H^+ Ionengehalt, z. B. eine $\frac{n}{10}$ HCl-Lösung, als Standardlösung, so benötigen wir nur einer Messung der elektromotorischen Kraft, um die H^+ Ionenkonzentration einer zweiten Lösung zu bestimmen nach der Formel:

$$E = 0.0002 T \lg \frac{c \text{ konzentriert}}{c \text{ verdünnt.}}$$

Volt

¹⁾ Unter Benutzung von *Hamburger*, II. S. 332.

Nach dieser Formel können wir aus den übrigen Größen berechnen entweder die Spannung der Kette oder die Konzentration der stärkeren Lösung oder der schwächeren Lösung oder schließlich die absolute Temperatur. Weil die Rechnung mit Logarithmen nicht immer bequem ist, hat



Fig 585.

Verfasser eine Kurve gezeichnet und reproduzieren lassen, welche gestattet, bei Verwendung von $\frac{n}{10^{-3}}$ HCl in $\frac{n}{10^{-4}}$ Kochsalzlösung als Standardlösung für jede Spannung die dazugehörige H^+ Ionenkonzentration unmittelbar abzulesen. (Die Kurven sind zu haben bei den Verein. Fabrik. f. Laboratoriumsbedarf. Berlin N., Scharnhorststraße 22.)

Eine Berechnung des Kontaktpotentials an der Berührungsgrenze der beiden Lösungen erübrigt sich, wenn] man nach *Nernst* durch Zusatz eines indifferenten Elektrolyten, z. B. NaCl, in größeren Mengen zu beiden Lösungen den Wert des Berührungspotentials auf eine praktisch zu vernachlässigende Größe herabdrückt. Man kann das Kontaktpotential auch



Fig 586.

durch Zwischenschalten einer konzentrierten Chlorkaliumlösung sehr herabdrücken. Nur wenn die chemische Zusammensetzung beider Lösungen bereits genau bekannt ist, kann man das Kontaktpotential berechnen nach der Formel:

$$E\text{-Kontakt} = \frac{\Lambda\text{-Kation} - \Lambda\text{-Anion}}{\Lambda\text{-Kation} + \Lambda\text{-Anion}} \times 0.0002 T \log \frac{c \text{ konzentriert}}{c \text{ verdünnt.}}$$

In dieser Formel bedeuten Λ -Kation und Λ -Anion die Wanderungsgeschwindigkeiten des Kations und des Anions bei der Temperatur T .

Bei tierischen und pflanzlichen Flüssigkeiten lassen sich die Kontaktpotentiale nicht voraus berechnen der unbekannten Zusammensetzung wegen.

Bestimmung der elektromotorischen Kraft einer Kette nach dem Kompensationsverfahren von Poggendorff.

Das Prinzip der *Poggendorffschen* Kompensationsmethode besteht darin, der zu messenden elektromotorischen Kraft (E) eine bekannte elektromotorische Kraft (E_2) entgegenzusetzen und den Widerstand der gemeinsamen Strecke so lange zu verändern, bis ein eingeschaltetes Galvanoskop die Abwesenheit eines meßbaren elektrischen Stromes im Galvanoskopkreis anzeigt.

Zwei Ströme werden gegeneinander geschaltet, wenn man zwei gleichnamige Pole miteinander verbindet.

Zur Ausführung einer Spannungsmessung verbindet man einen Akkumulator (4 Volt) mit den beiden Enden einer Meßbrücke. Die zu messende Kette verbindet man einerseits mit einem Galvanoskop, andererseits mit einem Ende der Meßbrücke, und zwar den positiven Pol der Gaskette mit dem Meßbrückenende, welches mit dem positiven Akkumulatorpol verbunden ist, und verbindet schließlich das Galvanoskop mit dem Schleifkontakt der Meßbrücke (Rheochord). Es verhält sich, wenn das

Galvanoskop auf Null bleibt. $\frac{E_x}{E_A} = \frac{AC}{AB}$ also $E_x = E_A \frac{AC}{AB}$

Bei Ausführung einer Spannungsmessung eicht man zunächst den Akkumulator, indem man an Stelle der Gaskette ein geprüftes Normalelement schaltet. Dann tritt Nullstellung des Galvanoskops ein, wenn

$E_A = \frac{E_x \cdot AB}{AC}$ ist. Nach Beendigung der Spannungsmessung der Gas-

kette eicht man den Akkumulator von neuem, um sich zu überzeugen, daß während des Versuches, der oft stundenlang dauert, keine Veränderung

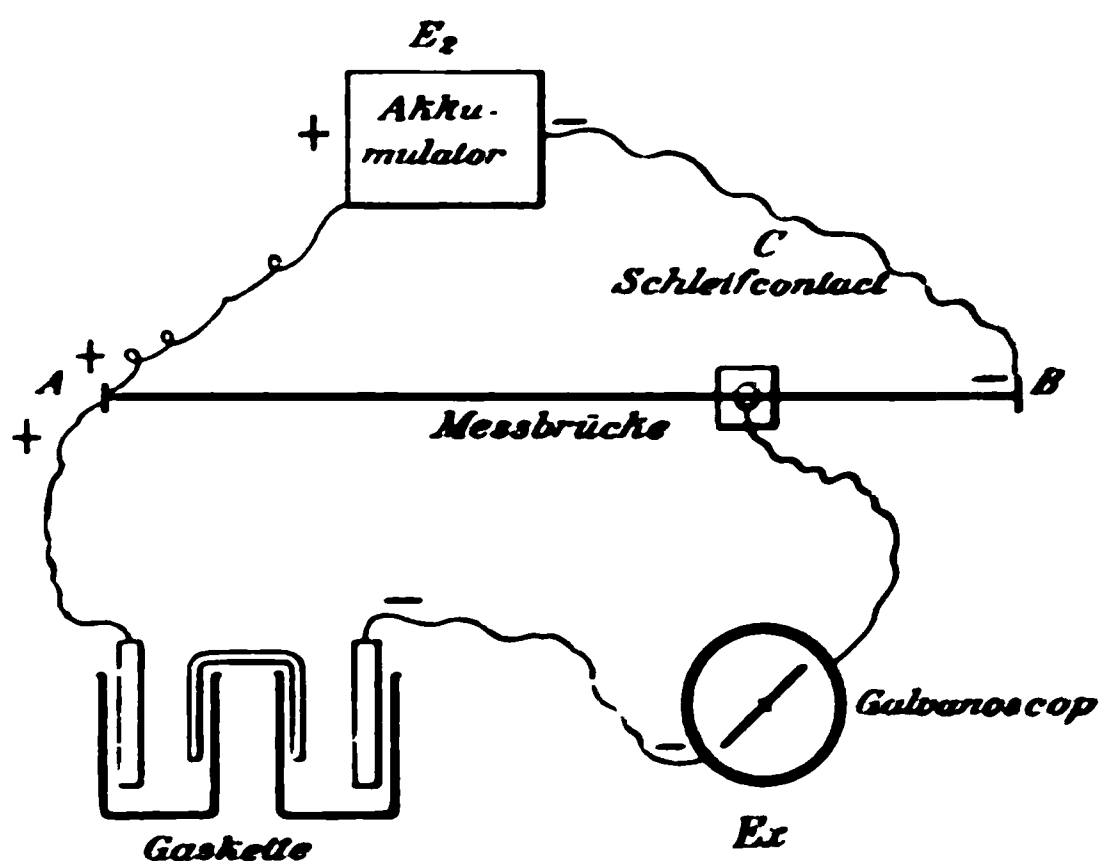


Fig 327.

Strecke jeden beliebigen Wert erreicht, bis Kompensation erzielt ist. Der konstante Gesamtwiderstand der beiden Kästen entspricht alsdann der ganzen Meßbrückendrahtlänge, während der Widerstand des Kastens auf der gemeinsamen Strecke der Teillänge des Drahtes bis zum Schleifkontakt A C entspricht. Noch bequemer sind die *Siemensschen* Präzisionskurbelwiderstände, bei denen man nur eine Kurbel zu bewegen braucht, bis das Galvanoskop stromlos ist. Die Apparate besitzen in ihrem Innern ein sehr genaues Normalelement.

Aufbau der Gaskette.

Die Gefäße für die Gaskette kann sich ein jeder leicht selber in zweckmäßiger Form anfertigen, indem er zwei in U-Form gebogene Röhren von Jenenser Glas an einem bleibeschwerten Brettchen befestigt. Die Weite der Röhren betrage etwa 1—2 cm. Man verschließt die beiden Röhrchen mit zwei Gummistopfen, deren Boden paraffiniert ist. Diese Gummistopfen werden von zwei engen Glasröhren durchbohrt, die mit Quecksilber gefüllt sind und am unteren Ende zwei kleine Platinbleche mit im Glasrohr eingeschmolzenem Platinzuführungsdraht zum Quecksilber tragen. Die Bleche brauchen nicht mehr als 1 cm² Oberfläche zu besitzen und müssen vor Anstellung der Versuche wie für Leitfähigkeitsmessungen mit *Lummer-Kurlbaumscher* Platinierungsflüssigkeit platinisiert und durch Elektrolyse gereinigt werden. Sehr zweckmäßig bewahrt man die platinisierten Elektroden in einer gut verschlossenen Flasche voll wasserstoffgesättigtem Leitfähigkeitswasser auf. Die Verbindung zwischen beiden U-Röhren besorgt ein U-förmiger Hahn aus Glasrohr mit reinem Baumwollfaden gefüllt und mit konzentrierter Chlornatriumlösung getränkt. Man kann die Baumwollfäden auch sehr zweckmäßig mit $\frac{n}{10^{-3}}$ Kochsalzlösung tränken.

Als Standardlösungen dienen eine Lösung von $\frac{n}{10^{-5}}$ H Cl in $\frac{n}{10^{-3}}$ Na Cl und eine Lösung von $\frac{n}{10^{-6}}$ H Cl in $\frac{n}{10^{-3}}$ Na Cl. Werden beide gegeneinander geschaltet, so muß die Messung der elektromotorischen Kraft bei 19° C 0·0577 Volt ergeben. Die gleiche Anzahl Volt muß die Schaltung einer Lösung von $0·103 \times 10^{-3}$ H Cl in $\frac{n}{10^{-3}}$ Na Cl gegen die $\frac{n}{10^{-5}}$ H Cl in $\frac{n}{10^{-3}}$ Na Cl ergeben.

Wasserstoff für Gaskettenmessungen.

Eine große Zahl von Störungen bei Gaskettenmessung fand Verfasser vermieden, als er dazu überging, statt in der üblichen Weise Wasserstoff

aus arsenfreiem Zink in saurer Lösung zu bereiten, Aluminiumblech in Kalilauge zur Wasserstoffbereitung zu benutzen. Der vom Aluminium gebildete Wasserstoff scheint bedeutend reiner zu sein als der vom Zink bereitete und bedarf nur der Zwischenschaltung einer Waschflasche mit Wasser. Komprimierter Wasserstoff, aus Bomben (durch Elektrolyse hergestellt) erwies sich ebenfalls brauchbarer als Wasserstoff mit Zink bereitet.

Gemenge von Wasserstoff und Kohlensäure zu benutzen nach einem Vorschlage von *R. Höber* möchte Verfasser dringend widerraten. Die Fortführung von Gasen wird vermieden, indem der Wasserstoff in das mit paraffiniertem Gummistopfen verschlossene U-Rohr eingeleitet wird, bis die Elektroden kaum noch mit Flüssigkeit bedeckt sind. Resorbiert der Platinmohr allen Wasserstoff, so wird soviel Wasserstoff nachgeleitet, daß die Elektroden während der Messung mit der Flüssigkeit im U-Rohr sich berühren. Je dünner das Platinblech der Elektrode, desto rascher erfolgt die Sättigung mit Wasserstoff und damit die Erreichung des richtigen Endzustandes der Kette. Nach einer Stunde ist gewöhnlich die zusammengesetzte Kette zur Messung brauchbar.

Gefäße für Gaskettenmessung.

Gefäße für Gaskettenmessung verfertigt man zweckmäßig aus Jenenser Glas, da auch starke Laugen zur Verwendung kommen, welche gewöhnliche Gläser stark angreifen. *v. Rohrer* hat zur Benutzung geringer Flüssigkeitsmengen Gefäße mit Elektroden angegeben, welche gestatten, mit 2 cm³ Flüssigkeit eine Reaktionsmessung auszuführen. Das Arbeiten mit so kleinen Flüssigkeitsmengen erfordert natürlich eine große Sorgfalt und einiges experimentelles Geschick.

Messung der Reaktion einer Flüssigkeit mit Hilfe von Gasketten.

Man benötigt zur Ausführung einer Reaktionsmessung (H⁺ Ionenmessung) mit Hilfe von Gasketten folgender Apparate:

- 1 Akkumulator von 4 Volt Spannung und großer Kapazität.
- 1 Normalwestonelement mit Prüfungsschein.
- 2 *Siemenssche* Widerstandskästen von 10.000 bis 0.1 Ohm oder einen Kurbelrheostaten. Zur Not kann man auch mit einem genau geeichten Saitenrheochord die Messungen ausführen.
- 3 U-Gefäße aus Jenenser Glas auf Bleibrett mit Gummistopfen und Platinelektroden. 2 U-Rohre mit Baumwollfäden.

Lummer-Kurlbaumsche Platinierungsflüssigkeit.

2 platte Platinelektroden.

$\frac{n}{10^{-3}}$ (Laternormal-) Kochsalzlös. (etwa 1 l), $\frac{n}{10^{-4}}$ (Literzehntelnormal-)

Salzsäure gelöst in $\frac{n}{10^{-3}}$ Kochsalzlösung. $\frac{n}{10^{-3}}$ (Literhundertstelnormal-)

Salzsäure gelöst in $\frac{n}{10^{-3}}$ Kochsalzlösung. $\frac{n}{10^{-6}}$ (Litertausendstelnormal-)

Salzsäure gelöst in $\frac{n}{10^{-3}}$ Kochsalzlösung.

1 Wasserstoffentwicklungsapparat. Aluminium in Kalilauge mit einer Wasserwaschflasche.

1 Thermostat zum Versenken der Elektrodengefäße mit geprüftem Thermometer mit Zehntelgradteilung.

1 Kurve zum Ablesen der H^+ Ionenkonzentration bei einer gemessenen Spannung.

1 *Ostwaldsches* Kapillarelektrometer. Einen Verzweigungs-kasten für das Elektrometer.

Hat man alle Apparate und Lösungen auf Fehlerfreiheit geprüft, so füllt man eines der Elektrodengefäße mit der $\frac{n}{10^{-5}}$ HCl nach Paraffinieren des inneren Bodens des Gummistopfens, so daß keine Luft zwischen Gummistopfen und Lösung bleibt, in der gleichen Weise füllt man das zweite Elektrodengefäß mit $\frac{n}{10^{-6}}$ HCl. Die beiden U-Röhren mit Baumwollfäden tränkt man unter

wiederholtem Auspressen der Fäden mit der $\frac{n}{10^{-3}}$ Kochsalzlösung. Zu der zu untersuchenden Flüssigkeit setzt man soviel Kochsalz in Substanz, daß die Lösung $\frac{n}{10^{-3}}$ fach normal für Kochsalz wird. Bei vielen tierischen

Flüssigkeiten kann man darauf rechnen, daß sie $\frac{n}{10^{-4}}$ Kochsalzgehalt besitzen. Jetzt leitet man in alle drei Elektrodengefäße gewaschenen Wasserstoff aus Aluminium, bis die Elektroden die Flüssigkeit nicht mehr berühren und versenkt das Brett mit den drei Gefäßen in den Wasserthermostaten. Nach einiger Zeit wird ein Teil des Wasserstoffes von dem Platinmohr absorbiert sein und die Elektroden mit den Flüssigkeiten in Berührung stehen. Man leite soviel Wasserstoff nach, daß eben die Kante der Elektrode in die Flüssigkeit eintaucht. Jetzt eicht man in der oben beschriebenen Weise den Akkumulator mit dem Normalwestonelement und ersetzt alsdann in der Anordnung das Normalelement durch zwei der Elektrodengefäße mit $\frac{n}{10^{-4}}$ und $\frac{n}{10^{-5}}$ HCl in $\frac{n}{10^{-3}}$ Kochsalzlösung. Kurz vor der Messung taucht man ein U-Rohr mit den Baumwollfäden in die beiden Elektrodengefäße als Verbindungsrohr und mißt die elektromotorische Kraft der Gaskette. Nach jeder Messung entfernt man das Verbindungsrohr aus den Elektrodengefäßen und senkt es kurz vor jeder Messung wieder ein.

Mißt man bei 25° im Thermostaten, so ergibt die Kette richtige Werte, wenn die Spannung 0·0596 Volt beträgt. Mißt man bei 38°, was bei tierischen Flüssigkeiten vorzuziehen ist, aber leichter zu Messungsfehlern Veranlassung gibt, so muß die Spannung einer Kette von einer Zehnerpotenz H^+ -Ionenunterschied 0·0622 Volt betragen. Hat man dieses Resultat mit den Standardlösungen bis auf 1% erreicht, so taucht man jetzt das zweite U-Rohr mit Fäden einerseits in die zu messende Flüssigkeit, andererseits in die $\frac{n}{10^{-5}}$ HCl. Jetzt mißt man die Spannung dieser Kette etwa 4mal in Pausen von je 5 Minuten und entnimmt den H^+ -Ionengehalt der zu messenden Lösung aus der vorgedruckten Kurve. Will man sehr vorsichtig verfahren, so schaltet man jetzt das Verbindungsrohr gegen die $\frac{n}{10^{-4}}$ Salzsäure und berechnet den H^+ -Ionengehalt nach der Formel $E\text{-Volt} = 0\cdot0002 T \log \frac{c \text{ konzentriert}}{c \text{ verdünnt}}$. Das Resultat muß innerhalb 2% mit dem vorigen übereinstimmen.

Bei auftretenden Schwierigkeiten während der Messung und bei Berechnung unmöglicher Spannungen fülle man sämtliche Gefäße von neuem mit den angegebenen Lösungen. Eine Messung der H^+ -Ionenkonzentration mit Gasketten läßt sich nicht extemporieren, sondern erfordert für die Herstellung der Lösungen eine mehrtägige Vorbereitung. Ist alles Nötige bereits geprüft und vorrätig, so kann man in wenigen Stunden eine Reihe von Messungen durchführen. Mit Hilfe von Gaskettenmessungen lassen sich sehr genaue Messungen des Dissoziationsgrades und des Hydrolysengrades von Elektrolyten ausführen nach der Formel $C_{H^+} = \alpha \cdot c$. Verfasser fand selbst in recht konzentrierten Laugen noch Übereinstimmung der aus Leitfähigkeitsmessungen und der aus Gaskettenmessungen berechneten Dissoziationsgrade und benutzte die Gaskettenmessungen zur Eichung der Standardlösungen vom genau bekannten H^+ -Ionengehalt für die Indikatorenmeßmethode sowie zur Bestätigung seiner mit Indikatoren ausgeführten Messungen über die annähernde Neutralität zahlreicher tierischer Flüssigkeiten. (Mitgeteilt auf der Naturforscherversammlung zu Cassel. 1903.)

Bestimmung der Reaktion von Lösungen (des H^+ -Ionengehaltes) mit Hilfe von Indikatoren.

Sehr viel bequemer als die Messung mit Gasketten und in vielen Fällen ausreichend genau ist die Messung des H^+ -Ionengehaltes wässriger Lösungen mit Hilfe von Indikatoren. Leider ist die Methode aber nicht in allen Fällen ohne Kontrolle anwendbar, weil die Indikatorenfarbe nicht immer, wie es erforderlich wäre, allein vom H^+ -Ionengehalt abhängt, sondern Nebenreaktionen stattfinden können. Die Indikatoren sind nicht, wie

und die Färbung solcher Lösungen von bekanntem H^+ -Gehalt nach Zusatz genau gemessener Indikatormengen kolorimetrisch vergleichen mit der Färbung der zu prüfenden Flüssigkeit. Die Lösungen wurden wiederholt mit Gasketten auf ihren H^+ -Gehalt kontrolliert und können ohne weitere Nachprüfung aus den angegebenen Reagenzien reproduziert werden.

Die stärkste bekannte H^+ -Lösung (wässrige) ist eine $5.873_{10-3} n$ -Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.1946. Leitfähigkeitsmessungen ergaben bei $18^\circ K = 9819 \times 10^{-4}$, daher bestimmt sich $\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$

$= \frac{133.1}{314 + 62.0} = 0.354$. Der H^+ -Ionengehalt berechnet sich, die Richtigkeit dieses Dissoziationsgrades vorausgesetzt, zu $\alpha \cdot c = 0.354 \times 5.873_{10-3} = 2.08 \times 10^{-3} n H^+$ Ion. Mit Gaskettenmessung gelang es Verfasser nicht, in dieser Lösung den Dissoziationsgrad zu kontrollieren, ebensowenig in stärkster Salzsäure.

Der schwächste H^+ -Gehalt einer wässrigen Lösung findet sich in einer Kalilauge, die $6.744 \times 10^{-3} n$ ist vom spezifischen Gewicht 1.288.

Setzen wir wieder vorläufig $\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty} = \frac{80.6}{174 + 64.5} = 0.338$, so berechnet sich $C_{OH-} = \alpha \cdot c = 0.338 \times 6.74 \times 10^{-3} = 2.28 \times 10^{-3} n OH^-$. Natronlauge von gleicher Molkonzentration enthält sehr viel weniger OH^- als Kalilauge, denn der OH^- -Gehalt der begleitenden Natronlauge berechnet sich zu $1.59 \times 10^{-3} n OH^-$.

Der H^+ -Ionengehalt schwankt nach obigen Feststellungen in wässriger Lösung von rund $2 \times 10^{-3} n H^+$ in der konzentriertesten Säure bis rund $5 \times 10^{-18} n H^+$ in der stärksten Lauge. Wir müssen daher 17 Stufen bilden, um mit Hilfe der Indikatoren wie auf einer bequemen Treppe durch das Gebiet aller überhaupt möglichen Reaktionen zu steigen.

Als Stufe A bezeichne ich eine Lösung von
 $2 \times 10^{-3} n H^+$ Ion ($6.034 \times 10^{-3} n HCl$)

Als Stufe B bezeichne ich eine Lösung von
 $1 \times 10^{-3} n H^+$ Ion ($1.35 \times 10^{-3} n HCl$)

Als Stufe I bezeichne ich eine Lösung von
 $1 \times 10^{-4} n H^+$ Ion ($0.103 \times 10^{-3} n HCl$)

Als Stufe II bezeichne ich eine Lösung von
 $1 \times 10^{-5} n H^+$ Ion ($0.01007 \times 10^{-3} n HCl$)

Als Stufe III bezeichne ich eine Lösung von
 $1 \times 10^{-6} n H^+$ Ion ($0.001 \times 10^{-3} n HCl$)

Als Stufe IV bezeichne ich eine Lösung von
 $1 \times 10^{-7} n H^+$ Ion ($0.0001 \times 10^{-3} n HCl$)

Als Stufe V bezeichne ich eine Lösung von
 $1 \times 10^{-8} \text{ n H}^+ \text{ Ion } (0.00001 \times 10^{-3} \text{ n HCl})$

Als Stufe VI bezeichne ich eine Lösung von
 $1 \times 10^{-9} \text{ n H}^+ \text{ Ion } \begin{matrix} 850 \text{ cm}^3 \frac{\text{n}}{10^{-4}} \text{ Na H}_2 \text{ PO}_4 \text{ (A)} \\ + 150 \text{ cm}^3 \frac{\text{n}}{10^{-4}} \text{ Na}_2 \text{ H PO}_4 \text{ (B)} \end{matrix}$

Als Stufe VII bezeichne ich eine Lösung von
 $1 \times 10^{-10} \text{ n H}^+ \text{ Ion } \begin{matrix} 450 \text{ cm}^3 \text{ Lösung (A)} \\ + 550 \text{ cm}^3 \text{ Lösung (B)} \end{matrix}$

Als Stufe VIII bezeichne ich eine Lösung von
 $1 \times 10^{-11} \text{ n H}^+ \text{ Ion } \begin{matrix} 50 \text{ cm}^3 \text{ Lösung (A)} \\ + 950 \text{ cm}^3 \text{ Lösung (B)} \end{matrix}$

Als Stufe IX bezeichne ich eine Lösung von
 $1 \times 10^{-12} \text{ n H}^+ \text{ Ion } \text{Lösung B } \frac{\text{n}}{10^{-4}} \text{ Na}_2 \text{ H PO}_4$

Als Stufe X bezeichne ich eine Lösung von
 $1 \times 10^{-13} \text{ n H}^+ \text{ Ion } (0.00001 \times 10^{-3} \text{ n KOH})$

Als Stufe XI bezeichne ich eine Lösung von
 $1 \times 10^{-14} \text{ n H}^+ \text{ Ion } (0.0001 \times 10^{-3} \text{ n KOH})$

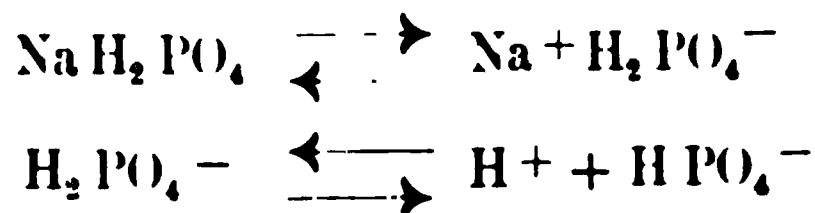
Als Stufe XII bezeichne ich eine Lösung von
 $1 \times 10^{-15} \text{ n H}^+ \text{ Ion } (0.001 \times 10^{-3} \text{ n KOH})$

Als Stufe XIII bezeichne ich eine Lösung von
 $1 \times 10^{-16} \text{ n H}^+ \text{ Ion } (0.104 \times 10^{-3} \text{ n KOH})$

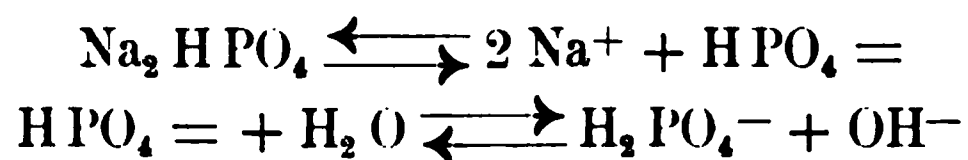
Als Stufe XIV bezeichne ich eine Lösung von
 $1 \times 10^{-17} \text{ n H}^+ \text{ Ion } (1.38 \times 10^{-3} \text{ n KOH})$

Als Stufe XV bezeichne ich eine Lösung von
 $5 \times 10^{-18} \text{ n H}^+ \text{ Ion } (3.8 \times 10^{-3} \text{ n KOH}).$

Die Stufen in der Nähe des Neutralpunktes wurden nicht mehr durch Verdünnung der stärkeren bereitet, weil bei den minimalen Konzentrationen kleine Verunreinigungen grobe Störungen und Fehler verursachen würden, sondern es wurden haltbare Lösungen von mit Gasketten kontrolliertem H^+ Gehalt hergestellt durch Vermischen von starkem und basischem Alkaliphosphat. Die wässrige Lösung des $\text{Na H}_2 \text{ PO}_4$ reagiert schwach sauer infolge von Abspaltung von H^+ Ionen.



Die wässrige Lösung des Na_2HPO_4 reagiert durch Hydrolyse schwach alkalisch



In einer 10^{-7} Normallösung von NaH_2PO_4 beträgt bei $18-19^\circ\text{C}$ der H^+ -Ionengehalt $1 \cdot 10^{-8} \text{ n H}^+$, die der $10^{-4} \text{ n Na}_2\text{HPO}_4$ -Lösung $1 \times 10^{-12} \text{ n H}^+$. Die für den Biochemiker wichtigsten Stufen in der Nähe des Neutralpunktes sind so reich an Salz, daß Fehler, bedingt durch weiteren Salzzusatz, nicht vorauszusehen sind, doch sollen auf die Anregung von *Michaelis* und *Rona* hin Feststellungen in dieser Richtung hin erfolgen. Namentlich wäre der Einfluß von Calciumionen in Betracht zu ziehen.

Außer den Indikatorlösungen und den Standardlösungen, welche mit großer Genauigkeit herzustellen sind, bedarf man zur Messung der H^+ -Ionenreaktion mit Indikatoren kleiner Gläschen mit parallelem Glasboden und einer recht weißen Milchglasscheibe, welche feine Farbennuancen zu unterscheiden gestattet. Der Gebrauch eines Kolorimeters wird nur in den seltensten Fällen erforderlich sein, da sich Schätzungen zwischen den Zehntelstufen der Zehntelpotenzen der H^+ -Ionen unschwer ohne Kolorimeter ausführen lassen.¹⁾

Zur Ausführung der H^+ -Ionenmessung versetzt man eine zu prüfende Lösung mit einer zur Färbung eben ausreichenden Indikatormenge und ersieht aus der oben abgedruckten Indikatortabelle, ob die Lösung gegen den benutzten Indikator sauer oder basisch reagiert. Ist dies festgestellt, wird der Indikator mit Farbumschlag in der benachbarten Zehnerpotenz des H^+ -Ionengehaltes zur Prüfung verwendet, bis die Zehnerpotenz des H^+ -Ionengehaltes festgestellt ist. In den starken Säurestufen kann man durch Methylviolett allein für fünf Zehnerpotenzen den H^+ -Ionengehalt durch einfachen Zusatz feststellen. Durch Zuhilfenahme der Vergleichslösungen wird nach Feststellung der Zehnerpotenz des H^+ -Ionengehaltes die Zehntelstufe in einfacher Weise bestimmt und die dazwischen liegenden Hundertstel geschätzt.

Anwendung der Indikatorenmethode.

Die Indikatorenmethode eignet sich vor allem zur raschen Bestimmung der Dissoziationskonstanten von Säuren und Basen und von Hydrolysenkonstanten von Salzen. So bestimmte *E. Salm* die Konstante der Oxalsäure zu $9 \cdot 10^{-5}$, während sie von *Ostwald* auf rund $1 \cdot 10^{-4}$ bestimmt war. Eine 10^{-4} molare Lösung der Oxalsäure, mit Methylviolett versetzt, zeigte die für Stufe I charakteristische grünlichblaue Färbung. Durch Färbung von Zehntelstufen stellte *Salm* fest, daß die Färbung der Oxalsäurelösung iden-

¹⁾ Die ganze Apparatur für Indikatorreaktionsbestimmungen ist käuflich bei den Verein. Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin N., Scharnhorststraße 22.

$\Lambda_{\infty} = \frac{\Lambda_v \cdot c}{C_{H^+}}$. In dieser Gleichung kann ich bestimmen, wenn c , die molare Konzentration im Kubikzentimeter, bekannt ist, C_{H^+} mit Hilfe der Indikatorenmethode Λ_v mit Leitfähigkeitsmessung. Bei Einsetzen der experimentell erhaltenen Werte bekomme ich den Wert von Λ_{∞} .

Ersetze ich c durch $\frac{p}{100 M}$, wobei p der Prozentgehalt der gelösten Substanz, M ihr Molekulargewicht (undissoziiert) bedeutet, so finde ich $M = \frac{\alpha \cdot p}{100 C_{H^+}}$. In dieser Gleichung kann C_{H^+} mit der Indikatorenmethode oder Gaskette bestimmt werden, α durch Leitfähigkeitsmessungen, dann erhalte ich durch Einsetzen in obige Gleichung das unbekannte Molekulargewicht einer elektrolytisch genügend wirksamen Substanz. Voraussetzung ist hierbei allerdings, daß Λ_{∞} sich durch Leitfähigkeitsmessungen experimentell bestimmen läßt. Das Anwendungsgebiet der Reaktionsstufen und Indikatoren zur H^+ Ionenbestimmung wird erst dann ein sehr ausgedehntes werden, wenn es gelungen sein wird, störende Nebenreaktionen mit Sicherheit ausschließen zu können.

Optische Untersuchungsmethoden.

Von **J. Biehringer**, Braunschweig.

Zu diesen Methoden gehört die auf alle Flüssigkeiten anzuwendende Untersuchung der Brechung des Lichtes, die auf optisch aktive Stoffe beschränkte Drehung der Ebene des polarisierten Lichtstrahls und endlich die nur bei gefärbten Stoffen vorhandene Absorption von Teilen des Spektrums. Diese Eigenschaften sind in hohem Grade abhängig von der chemischen Struktur der einzelnen Stoffe und daher für ihre Kennzeichnung und Wiedererkennung, für die Erforschung ihrer Konstitution, wie auch für die Analyse von hoher Bedeutung.

Lichtquellen: Als solche dienen entweder zusammengesetztes weißes Licht (Wolkenlicht, gewöhnliches Lampenlicht, Gaslicht) oder vielfach das einfache (monochrome), gelbe Licht verdampfenden Kochsalzes, das Natriumlicht (Linie D des Sonnenspektrums). Man hat das Kochsalz zuvor auf Rotglut zu erhitzen, um ein Verknistern in der Flamme durch die eingeschlossene, beim Erwärmen sich ausdehnende und verdampfende Mutterlauge zu verhüten, und verwendet es für sich oder gemischt mit dem leichter sich verflüchtigenden Bromnatrium, für größere Lichtstärke letzteres allein, wobei man aber die Lampe der schädlichen Bromdämpfe halber unter dem Abzuge aufstellen muß. Das Einbringen in die Bunsenflamme geschieht meist in der Art, daß man das Salz an einen, zu einer kleinen Öse umgebogenen und vorher schwach befeuchteten Platindraht ansmilzt, dessen anderes Ende in ein enges Glasröhrchen eingeschmolzen ist; letzteres steckt man auf einen wagrechten, an einem Stativ verschiebbaren Dorn und bringt die Probe in den äußeren, dem Meßapparat zugekehrten Saum der Flamme. Eine Färbung von sehr langer Dauer bekommt man, wenn man einen mit der Salzlösung getränkten Streifen Asbestpappe oder Bimsstein oder ein mit dem Salze beschicktes, durchlöchertes Platinlöffelchen, das man sich leicht selbst aus Blech und Draht herstellen kann, in den Flammensaum einschiebt. Oder man setzt auf den Brenner einen Schornstein von passender Höhe, der am

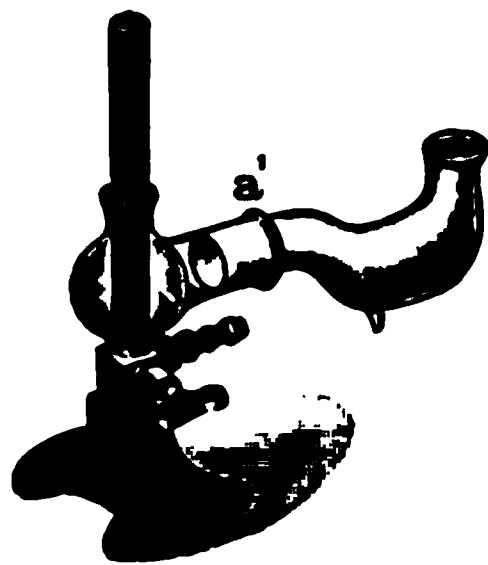


Fig. 539.

oberen Rande mit zwei kleinen einander gegenüberliegenden Einkerbungen versehen wird. In diese legt man einen kurzen dicken Nickeldraht, um dessen Mitte ein Streif von feinem Nickeldrahtnetz gewickelt ist, das man in flüssiges, über dem Gebläse geschmolzenes Kochsalz taucht. *E. Beckmann* färbt die Flamme durch Einführung zerstäubter Lösungen mit der zur Entleuchtung des Bunsenbrenners dienenden Luft (Fig. 539); zu dem Ende leitet er diese über die in a' befindliche Salzlösung, worin durch Zugabe von etwas Säure und verkupferten Zink schwach, aber gleichmäßig Wasserstoff entwickelt wird, welcher Flüssigkeitströpfchen mit fortreißt.¹⁾

Die als Lichtquelle dienende Lampe trägt häufig, um das Auge des Beobachters vor den direkten Strahlen zu schützen, einen undurchsichtigen, nur an einer Stelle mit einer Öffnung versehenen, meist zylindrischen Aufsatz aus Asbestpappe oder Blech.²⁾

1. Bestimmung des Brechungsverhältnisses (Refraktometrie).

Vorbemerkungen. Trifft ein in einem Mittel A, z. B. in Luft, sich fortbewegender Lichtstrahl schräg auf ein zweites Mittel B, z. B. auf eine Flüssigkeit, wie Wasser, oder einen starren, amorphen Körper, wie Glas, so wird ein Teil des Strahls zurückgeworfen, während ein anderer ins Mittel B eindringt. Er pflanzt sich in diesem ebenfalls geradlinig, und zwar in der Ebene fort, welche durch den einfallenden Strahl und das auf dem Einfallspunkt an der Grenzfläche vom Mittel B errichtete Einfallslot gelegt werden kann; aber er wird hierbei infolge der veränderten Geschwindigkeit je nach der Beschaffenheit des Mittels B verschieden stark aus seiner ursprünglichen Richtung abgelenkt. Ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit in letzterem kleiner, so wird er dem Einfallslot genähert, also stärker gebrochen. Ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit größer, so wird er vom Einfallslot entfernt, d. h. schwächer gebrochen. Man mißt die Richtung des Strahls durch den Winkel (α), welchen der einfallende Strahl (Einfallswinkel), und den Winkel (β), welchen der gebrochene Strahl mit dem Einfallslote bildet (Brechungswinkel). Es gilt dann das bekannte *Snell-Cartesiussche* Brechungsgesetz, daß der Sinus des Einfallswinkels zu demjenigen des Brechungswinkels in einem konstanten, von der Größe des Einfallswinkels unabhängigen und nur durch die Beschaffenheit der beiden Mittel beeinflussten Verhältnis steht: $\sin \alpha / \sin \beta = n$. Man bezeichnet dies Verhältnis n als den Brechungsindex (Brechungskoeffizienten oder Brechungsexponenten) des einen Mittels in bezug auf das andere, wobei man als das eine Mittel in der Praxis stets Luft wählt. Für den Übergang von Luft in Wasser z. B. ist das Verhältnis $\sin \alpha / \sin \beta = 4/3$, in Glas $3/2$. Beträgt also im ersteren Fall die Sinuslinie, d. h. die Entfernung irgend eines Punktes des einfallenden Strahls vom Einfallslot, 4 be-

¹⁾ Preis 5.50 M. Vgl. Zeitschrift für angewandte Chemie. Jg. 20. S. 561 ff. (1907).

²⁾ Verschiedene dieser Beleuchtungslampen sind bei den Polarisationsapparaten (s. später) abgebildet.

liebige Einheiten, so ist sie für die Sinuslinie eines Punktes des gebrochenen Strahls in derselben Entfernung vom Einfallspunkt 3 Einheiten, woraus sich der letztere leicht konstruieren läßt.

Schickt man den Strahl in umgekehrter Richtung durch die beiden Mittel, also aus dem stärker brechenden Mittel B ins schwächer brechende Mittel A, aus Wasser oder Glas in Luft, so bleibt das Verhältnis beider Winkel für den ins Mittel A eindringenden Teil des Strahles ungeändert, nur daß jetzt der erst gebrochene zum einfallenden Strahl, der Brechungswinkel zum Einfallswinkel, und andererseits der erst einfallende zum gebrochenen Strahl, der Einfallswinkel zum Brechungswinkel wird und das Brechungsverhältnis den reziproken Wert des ersten darstellt. $\sin \varphi / \sin \alpha = 1/n$, z. B. für Wasser in Luft = 3/4, für Glas in Luft = 2/3.

Das Brechungsverhältnis ist zunächst in beiden Fällen unabhängig von der Größe des Einfallswinkels. Aber letzterer kann nicht über einen bestimmten Wert hinaus wachsen. Geht der Strahl aus dem schwächer brechenden Mittel A ins stärker brechende Mittel B, z. B. aus Luft in Wasser, so kann der Einfallswinkel α nicht größer werden als 90° , wobei der Strahl streifend an der Wasserfläche hinläuft. Damit hat auch sein Brechungswinkel φ den größtmöglichen Wert erreicht: es ist dann $\sin 90^\circ = 1$ und $\sin \alpha / \sin \varphi = 1 / \sin \varphi = n$, mithin $\sin \varphi = 1/n$. So ist z. B. für Luft in Glas $\sin \varphi = 2/3$ und $\sin 2/3 = 41^\circ 48' 35''$ der Grenzwinkel der Brechung. In diesem Falle waltet also eine sehr einfache Beziehung zwischen dem Brechungswinkel und dem Brechungsexponenten des Stoffes ob, so daß der letztere aus dem ersteren sich leicht berechnen läßt.

Geht der Strahl in umgekehrter Richtung, d. h. aus dem Mittel B ins Mittel A, so kann den vorhin gegebenen Ausführungen zufolge der Einfallswinkel φ nicht größer werden als der Grenzwinkel der Brechung im ersten Falle, also z. B. aus Wasser in Luft nicht größer als $41^\circ 48' 35''$, weil dann der Winkel des gebrochenen Strahls den höchsten erreichbaren Wert von 90° hat, der letztere also streifend an der Wasserfläche hinläuft. Läßt man den Strahl unter einem noch größeren Winkel als $41^\circ 48' 35''$ auf die Grenzfläche von B und A auffallen, so dringt er überhaupt nicht mehr ins Mittel A ein, sondern wird am Wasserspiegel vollständig zurückgeworfen; es findet „totale Reflexion“ statt. Der Einfallswinkel bei dem diese einsetzt, heißt der „Grenzwinkel der totalen Reflexion“; er ist dem „Grenzwinkel der Brechung“ beim umgekehrten Gang des Lichtstrahls gleich, womit auch dieselbe einfache Beziehung zum Brechungsexponenten hergestellt ist.

In den bisherigen Ausführungen ist vorausgesetzt, daß das eine brechende Mittel Luft sei. Bei den im Nachfolgenden beschriebenen Apparaten wird der Brechungsexponent in der Weise bestimmt, daß man das Brechungsverhältnis zwischen der zu untersuchenden Flüssigkeit und Glas ermittelt. Dadurch gestaltet sich die Berechnung des Brechungskoeffizienten etwas anders. Ist der Brechungskoeffizient des schwächer brechenden Mittels gegen Luft = n , derjenige des stärker brechenden Mittels gegen

Luft = N , so ist das Brechungsverhältnis beider Mittel beim Übergang des Strahls aus dem schwächer ins stärker brechende Mittel $r = N/n$, d. h. man erhält den relativen Brechungskoeffizienten beim Übergang des Lichts aus einem Mittel ins andere, wenn man den Brechungskoeffizienten des zweiten Mittels durch den des ersten teilt. Ist z. B. der Brechungsindex von Luft in Wasser = $4/3$, von Luft in Glas = $3/2$, so ist der Brechungskoeffizient von Wasser in Glas = $3/2 : 4/3 = 9/8$. Sind also in der Gleichung $r = N/n$ zwei Werte bekannt, so läßt sich der dritte berechnen. Bei umgekehrtem Gang des Lichtstrahls gilt analog, wie vorhin, $1/r = n/N$, für Glas in Wasser also $8/9$.

Die Bestimmung des Brechungsexponenten eines Stoffes kann natürlich mit Hilfe aller drei im vorstehenden erörterten Erscheinungen ausgeführt werden, wofür eine ganze Reihe von Instrumenten konstruiert sind. Für praktische Zwecke wird man denjenigen von ihnen den Vorzug geben, welche eine rasch und leicht auszuführende Messung von großer Genauigkeit ermöglichen und außerdem nur kleiner Flüssigkeitsmengen zur Untersuchung bedürfen. Daher haben die komplizierten älteren Spektrometer, wie dasjenige von *Meyerstein*, bei denen die zu untersuchende Flüssigkeit in ein Hohlprisma eingefüllt wird, trotz der scharfen Ergebnisse, die sie liefern, ebenso das Totalreflektometer von *Kohlrausch* nie Verwendung außerhalb des physikalischen Laboratoriums gefunden. Erst die von *E. Abbe* und von *C. Pulfrich* gebauten Refraktometer haben durch die Einfachheit ihrer Handhabung und die Schärfe der damit ausgeführten Bestimmungen die Ermittlung des Brechungsexponenten zu einem außerordentlich wichtigen analytischen Hilfsmittel erhoben, wie dies am besten schon die amtliche Einführung des *Zeißschen* Butterrefraktometers durch das Reichsgesetz über Untersuchung der Fette u. dgl. vom 1. April 1898 beweist. Auch sonst dürfte der Refraktionswert infolge seiner leichten Bestimmbarkeit für die Kennzeichnung und Prüfung der Stoffe und ihrer Lösungen in viel höherem Maße heranzuziehen sein, als es bisher der Fall ist.

Der Brechungsexponent der Flüssigkeiten, um die es sich hier allein handelt, ist, abgesehen von der Wellenlänge des angewandten Lichtes, veränderlich mit der Temperatur, und zwar in höherem Maße, als selbst das spezifische Gewicht.¹⁾ Es muß daher bei jeder Bestimmung des Brechungsexponenten eine genaue Temperaturmessung vorgenommen werden, wenn die erhaltenen Ergebnisse wissenschaftlichen Wert haben sollen. Damit scheiden zugleich alle diejenigen Refraktometer aus, welche eine scharfe Temperaturbestimmung nicht zulassen. Von den Refraktometern mit Temperaturregulierung kommen bei der besonderen Art des zu verwendenden Untersuchungsmaterials, das oft bloß tropfenweise zur Verfügung steht, meistens nur diejenigen in Betracht, welche sehr geringe Mengen von Flüssigkeit erfordern. Es ist dies das Totalrefraktometer von *Abbe* mit

¹⁾ Eine Temperaturänderung um sehr geringe Bruchteile eines Grades ändert schon den Brechungsindex einer Flüssigkeit um eine Einheit der 5. Dezimale.

kanntem Brechungskoeffizienten, am einfachsten mit destilliertem Wasser, dessen Brechungskoeffizient bei 15° $n_D = 1.33339$, bei 17.5° (Zimmertemperatur) $= 1.33320$, bei $20^\circ = 1.33291$ ist, oder ebenso bequem durch Messung eines Glasplättchens, das dem Refraktometer beigegeben ist und das seinen Brechungsindex eingraviert trägt.

Die Sektorteilung gibt den Brechungskoeffizienten der Flüssigkeit auf drei Dezimalen unmittelbar an; die vierte Dezimale läßt sich durch Ablesung mittelst der Lupe L auf 1—2 Einheiten abschätzen. Die mit dem Instrumente zu erzielende Genauigkeit des Ergebnisses dürfte demnach für physiologisch-chemische und klinische Zwecke nicht immer genügen. Das Meßbereich umfaßt, wie erwähnt, die Brechungskoeffizienten $n_D = 1.30$ bis $n_D = 1.70$.¹⁾

Besondere nach dem gleichen Prinzip von Karl Zeiß gebaute Refraktometer sind das zur Untersuchung von Fetten, Ölen bestimmte Butterrefraktometer von *Wollny* und das Milchfettrefraktometer von demselben zur Ermittlung des Fettgehaltes der Milch. Eine eingehendere Beschreibung ist wohl unnötig, zumal jedem Instrument eine Gebrauchsanweisung mitgegeben wird. Diese Bestimmungen können übrigens ebensogut mit dem *Abbeschen* Refraktometer ausgeführt werden; die an diesem abgelesenen Brechungsindizes lassen sich mit Hilfe gedruckter Umrechnungstabellen leicht in Skalenteile des Butter- oder Milchfettrefraktometers umwerten.

II. Das Refraktometer für Chemiker von *Pulfrich* (Fig. 541). Diesem Instrument liegt nicht die Messung des Grenzwinkels der Totalreflexion zugrunde, sondern die indirekte Messung des Grenzwinkels der Brechung bei streifendem Lichteintritt, also der umgekehrte Vorgang, was aber, wie früher gezeigt, schließlich auf dasselbe hinauskommt. Ein von der hohlen Fassung umschlossenes, aus Flintglas hergestelltes, keilförmiges Prisma, dessen brechender Winkel 90° hat, trägt, auf seiner einen wagrecht, nach oben gerichteten, etwas gewölbten, aber in der Mitte plangeschliffenen Kathetenfläche aufgekittet, einen 20—25 mm breiten, aus einem Stück Glasrohr hergestellten Trog, derart, daß die Kittfläche tiefer liegt als die den Boden des Trogs bildende Prismenfläche. Er wird aus einer Pipette mit ein paar Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit beschickt. Die Beleuchtung geschieht durch monochromes, mittelst einer Sammellinse konzentriertes Natriumlicht, und zwar in der Art, daß der Lichtstrahl streifend, also unter einem Einfallswinkel von 90° , über Prismen- und Kittfläche hinweg in die Flüssigkeit tritt. Man stellt zu dem Ende am besten Flamme und Linse etwas höher als die Prismenfläche und prüft durch ein vor den Trog gehaltenes Stück Schreibpapier, ob ein reelles Bild der Flamme erscheint. Der Lichtstrahl wird an der Grenze von Flüssigkeit und Glas gebrochen, tritt in letzteres unter einem Winkel ein, welcher gleich ist dem Grenzwinkel der Brechung, und erleidet beim Austritt aus der senkrecht stehenden, zweiten Katheten-

¹⁾ Der Preis des von Karl Zeiß in Jena gebauten Instruments mit heizbaren Prismen beträgt 400 M., der Heizspirale 61 M., des Wasserdruckreglers 12 M., des Thermometers 3.60 M.

Achse drehbaren Teilkreise D befestigt, der mit einem feststehenden Nonius versehen ist.

Ist der Apparat beschickt und zur Messung fertig, so richtet man zuvörderst das Fernrohr senkrecht zur vertikalen Kathetenfläche des Prismas, am einfachsten mit Hilfe des *Gaußschen* (Okulars¹⁾), das an den neueren Instrumenten vorhanden ist. Dann dreht man das Fernrohr zuerst mit der Hand, schließlich mittelst einer Mikrometerschraube so weit, bis die etwas gekrümmte Grenzlinie zwischen Hell und Dunkel durch den Schnittpunkt des Fadenkreuzes geht. Am Teilkreis liest man dann den Austrittswinkel α des Strahls unter Zuhilfenahme des Kreisnonius²⁾ genau ab und ersieht aus der dem Instrument beigegebenen Tabelle³⁾ unmittelbar den Brechungsindex n_D der Flüssigkeit für Natriumlicht. Falsches Licht ist bei der Beobachtung sorgfältig auszuschließen.

Soll eine zweite Flüssigkeit untersucht werden, so nimmt man das Prisma ab, reinigt es und setzt es wieder ein, wobei es infolge der besonderen Konstruktion des Trägers sofort wieder in richtig justierter Lage sich befindet. Oder man entleert den Trog vermittelt einer Pipette, spült ihn zweimal mit Wasser oder Äther und dann mittelst der neuen, zu untersuchenden Flüssigkeit aus oder tupft ihn mittelst reinen weichen Linnens (nicht mit dem fasernden Filtrierpapier) trocken. Muß der Trog wieder aufge kittet werden, so geschieht dies je nach der Art der zu prüfenden Flüssigkeit mittelst arabischen Gummis, Fischleims, Wasserglases, Kanadabalsams; daß das Befestigungsmittel beim Aufsetzen des Trogs nicht vorquellen darf, ist selbstverständlich, da sonst die Schärfe der Grenzlinie im Fernrohr leidet.

Zur genauen Bestimmung der Temperatur der Flüssigkeit ist das Prisma von dem Hohlkörper L umgeben, durch welchen Wasser von konstanter Temperatur hindurchfließt, um dann in ein über den Trog befind-

¹⁾ Es ist dies ein Okular, bei dem man das im Brennpunkte des Objektivs befindliche Fadenkreuz des Fernrohrs seitlich beleuchten kann. Gemäß den Gesetzen über die Brechung des Lichts in Linsen werden die von der Fadenkreuzebene kommenden Strahlen beim Durchgang durch die Objektivlinse des Fernrohrs parallel gemacht, dann aber von der spiegelnden Fläche des davor liegenden Refraktometerprismas zurückgeworfen und durch die Objektivlinse wieder im Brennpunkt vereinigt, so daß dort ein Bild des Fadenkreuzes entsteht, welches mit dem Fadenkreuz selbst zusammenfällt, wenn die Prismenfläche genau lotrecht zur Fernrohrachse steht.

²⁾ Der Kreis ist in halbe Grade geteilt und ein Kreisstück, welches auf dem Hauptkreis in 29 halbe Teile geteilt ist, auf dem Nonius in 30 Teile geteilt; es ist also jedes Intervall des Nonius um $\frac{1}{30}$ des Intervalls der Hauptskala, d. h. 1 Minute kleiner. Man liest erst auf der Hauptteilung den Winkel bis auf halbe Grade ab, geht dann auf dem Nonius unter Zuhilfenahme der Lupe weiter bis zu demjenigen Teilstrich, der mit einem Teilstrich der Hauptskala zusammenfällt, und erhält so die hinzukommenden Minuten.

³⁾ Die Tabelle ist unter Berücksichtigung des Umstandes, daß der Lichtstrahl zweimalige Brechung erlitten hat, nach der aus dem Brechungsgesetz abzuleitenden Formel $n = \sqrt{N^2 - \sin^2 \alpha}$ berechnet, worin N der Brechungsindex des Prismas für Natriumlicht ist.

wird dann dieser Wert in den Brechungskoeffizienten umgewandelt. Die Tabelle gibt die Brechungskoeffizienten für die ganzen Skalenteile unmittelbar an; für die Zehntel ist eine kleine Interpolationsrechnung nötig, indem man die Differenz zwischen den Brechungskoeffizienten des abgelesenen und des nächst höheren Skalenteils durch Zehn teilt, mit den abgelesenen Zehnteln multipliziert und dem ersteren Brechungskoeffizienten zufügt. Die Grenzen der Skala entsprechen den Brechungskoeffizienten 1·32539 bis 1·36640, welche die Grenzen für die Anwendbarkeit des Instruments vorstellen. Die Ablesefehler betragen höchstens $\pm 0\cdot1$ Skalenteil, was eine Unsicherheit von $\pm 0\cdot000037 = \frac{1}{27000}$ Einheit der 4. Dezimale im Brechungsexponenten ergibt. Der Apparat ist so justiert, daß die Grenzlinie für destilliertes Wasser von Zimmertemperatur ($17\cdot5^\circ$), also der Brechungsindex $n_D = 1\cdot33320$ beim Skalenteil 15 liegt, was vor der erstmaligen Benutzung nachzuprüfen ist.¹⁾ Um die zur Aufhebung der Dispersion nötige Drehung des Kompensators zu messen, ist der dazu dienende, in der Mitte des Fernrohrs angebrachte Ring mit Index und einer Teilung in zehn willkürliche Teile versehen; die Größe der Drehung, die für jede zu untersuchende Flüssigkeit neu ermittelt werden muß, ist im allgemeinen proportional der Dispersion.

Das Prisma ist natürlich nach jedem Gebrauche aufs sorgfältigste zu reinigen.

Um mittelst des Eintauchrefraktometers auch Flüssigkeiten untersuchen zu können, welche leicht verdunsten, Feuchtigkeit anziehen oder aus sonstigen Gründen mit der Luft nicht in Berührung kommen sollen, ist ihm ein über das Prisma zu steckender Becher *M* beigegeben, welcher einen abnehmbaren Deckel *D* mit Glasfenster besitzt. Man füllt den Becher, nachdem man das Instrument umgekehrt hat, mit der Flüssigkeit fast voll, setzt den Deckel darauf und hängt dann das Ganze, wie früher, ins Temperierbad.

Ein Nachteil des Instruments ist die größere Menge Flüssigkeit, welche zur Messung des Brechungsexponenten erforderlich ist. Auch sehr dunkel gefärbte Flüssigkeiten lassen sich damit nicht untersuchen. Eine sehr wichtige Verbesserung ist daher die Zugabe eines „Hilfsprismas“, welches den Apparat ohne weiteres in ein Totalrefraktometer, ähnlich dem *Abbeschen*, umzuwandeln gestattet, worin der Brechungsexponent durch Beobachtung des Grenzwinkels der Totalreflexion, der ja dem Grenzwinkel der Brechung bei umgekehrtem Gange des Lichtstrahls gleich ist, bestimmt wird. Da für diesen Zweck nur Tropfen der Flüssigkeit nötig sind, so wird dadurch das Anwendungsbereich des Instruments außerordentlich vergrößert. Das „Hilfsprisma“ ist ein loses, keilförmiges Prisma, dessen Hypotenusenfläche etwas eingesenkt und matt geschliffen ist. Man setzt auf das Instru-

¹⁾ Für die Nacheichung bei anderen Temperaturen enthält die dem Instrument beigelegte Gebrauchsanweisung eine Tabelle über die entsprechenden Werte für Wasser von 10 bis 30° . Außerdem findet man dort eine Vorschrift für die neue Justierung der Skala bei etwa auftretenden Differenzen.

heit, indem man eine abgewogene Menge zu einem bestimmten Volum löst und mit einer genau ebenso hergestellten Lösung der reinen Substanz vergleicht. Insbesondere ist damit auch eine sehr genaue Kontrolle der Normallösungen (siehe Maßanalyse) möglich, weil die geringsten Veränderungen sofort durch das Refraktometer angezeigt werden.

Ganz in der gleichen Weise lassen sich auch solche Flüssigkeiten untersuchen, welche neben einer Lösung von konstantem Refraktionswert veränderliche Mengen eines zweiten Stoffes enthalten. Hierher gehört nach den Untersuchungen von *E. Reiß* das Blutserum, welches, optisch betrachtet, als eine Lösung wechselnder Mengen Eiweiß in einer Flüssigkeit mit konstantem oder doch nur sehr wenig schwankendem Brechungskoeffizienten aufgefaßt werden kann. Ist der Brechungskoeffizient der eiteiweißten Flüssigkeit = n , derjenige des eiweißhaltigen Serums = n' , so läßt sich aus der Differenz $n' - n$ der Eiweißgehalt des Serums mittelst einer Tabelle unmittelbar und genügend genau, d. h. durchschnittlich höchstens mit einem Fehler von 0.2%, Eiweiß (2.5 bis 4% des Wertes) bestimmen. Da die Untersuchung mit wenigen Tropfen Blut ausgeführt wird, so ist die refraktometrische Methode für klinische Zwecke von hoher Bedeutung.

Die Untersuchung auf refraktometrischem Wege ist angewandt worden auf das Blutserum von *A. Strubell*¹⁾, *E. Reiß*²⁾, *H. Strauß*³⁾, *K. Martius*⁴⁾, auf den Mageninhalt von *H. Strauß*⁵⁾, auf den Harn von *A. Strubell*¹⁾, *J. A. Grober*⁶⁾, *E. Riegler*⁷⁾, *Ellinger*⁸⁾, auf Trans- und Exsu-

¹⁾ *A. Strubell*, Über eine neue Methode der Urin- und Blutuntersuchung. Verhandlungen des XVIII. Kongresses für innere Medizin zu Wiesbaden 1900. Deutsches Archiv für klinische Medizin. Bd. 69. S. 521 (1901).

²⁾ *Emil Reiß*, Eine neue Methode der quantitativen Eiweißbestimmung. Archiv f. experiment. Path. u. Pharmacol. Bd. 51. S. 18 (1904). — Der Brechungskoeffizient der Eiweißkörper des Blutserums. *Hofmeisters Beiträge zur chemischen Physiologie und Pathologie*. Bd. 4. S. 150 (1904). — Klinische Eiweißbestimmungen mit dem Refraktometer. Verhandlungen der LXXVI. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte zu Breslau. 1904. II. S. 35. — Anwendungen der Refraktometrie in der Physiologie und Pathologie des Menschen. Bericht über die XV. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft für angewandte physikalische Chemie in Wien in der Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie. Bd. 14. S. 613 (1908).

³⁾ *H. Strauß*, Demonstration der refraktometrischen Blutuntersuchung. Deutsche med. Wochenschr. 1905. Nr. 2. — *H. Strauß* und *B. Chajes*, Refraktometrische Eiweißbestimmungen an menschlichem Blutserum und ihre klinische Bedeutung. Zeitschr. f. klin. Med. Bd. 52. Heft 5 und 6 (1904).

⁴⁾ *K. Martius*, Vergleichende Untersuchungen über den Wassergehalt des Gesamtblutes und des Blutserums. Folia haematologica. Jg. 3. Nr. 3 (1906).

⁵⁾ *H. Strauß*, Über den Brechungsexponenten von Mageninhalten. Deutsche Ärztezeitung. 1901. Heft 4.

⁶⁾ *J. A. Grober*, Quantitative Zuckerbestimmung mit dem Eintauchrefraktometer. Zentralbl. f. innere Med. Bd. 21. S. 201 (1900).

⁷⁾ *E. Riegler*, Die Refraktometrie des Harns im Dienste der Medizin. Atti del VI Congresso internazionale di chimica applicata (Rom, 26. April bis 3. Mai 1906). 5. Bd. S. 167 (Rom 1907). Bericht in der Zeitschrift für angewandte Chemie. Jg. 19. S. 918 (1906).

⁸⁾ *H. O. G. Ellinger*, Optische Bestimmung der Albuminmenge im Harn. Journ. f. praktische Chemie. 2. Reihe. Bd. 44. S. 256 (1891).

man aber das zweite Prisma, indem man zugleich durchsieht, um die Richtung des Strahls, so beobachtet man, daß die Helligkeit abnimmt, bis bei einer Drehung um 90° , bei „gekreuzter Stellung“ der Prismen, wo beide Schwingungsrichtungen aufeinander senkrecht stehen, völlige Verdunkelung eintritt. Bei weiterem Drehen wird das Gesichtsfeld heller, bei 180° , d. h. wieder bei Parallelstellung, ganz hell, während bei 270° abermals Auslöschung stattfindet. Das erste Prisma, worin der polarisierte Strahl erzeugt wird, führt den Namen Polarisator, das andere, mit dem er untersucht (die Lage seiner Schwingungsebene festgestellt) wird, den Namen Analysator.

Diese Anordnung ermöglicht es, Stoffe, welche man zwischen beide Prismen bringt, auf ihr Verhalten im polarisierten Licht zu untersuchen. Dabei zeigt sich, daß gewisse kristallisierte feste Körper, sowie eine Reihe flüssiger oder gelöster organischer Stoffe, welche man in Glasröhren eingeschlossen, zwischen die Prismen bringt, die Eigenschaft besitzen, die Ebene des polarisierten Lichtstrahls zu drehen. Hat man eine monochrome Lichtquelle, wie Natriumlicht, und bringt die Prismen in gekreuzte Stellung, so erscheint das Gesichtsfeld des Okulars dunkel. Schaltet man einen von jenen Stoffen ein, so wird das Gesichtsfeld wieder hell, der Analysator muß nach rechts oder links um einen bestimmten Winkel, den „Drehungswinkel des Stoffes“, gedreht werden, damit wiederum Dunkelheit eintritt. Man bezeichnet solche Stoffe, welche diese Eigenschaft besitzen, als optisch aktiv und unterscheidet nach der Drehungsrichtung rechtsdrehende (dextrogyre) und linksdrehende (lävogyre) Stoffe, je nachdem der Analysator rechts herum, d. h. in der Richtung des Uhrzeigers, oder links herum gedreht werden muß, damit der ursprüngliche Zustand wieder hergestellt wird.¹⁾ Rechtsdrehung wird durch Vorsetzen des Buchstabens d vor den Namen des Stoffes, Linksdrehung durch l gekennzeichnet, der Drehungswinkel im ersten Fall mit positivem, im letzteren Fall mit negativem Vorzeichen versehen, z. B. d-Kampfer = $+44.22^\circ$, l-Kampfer = -44.22° .²⁾ Wendet man statt des Natriumlichtes zusammengesetztes Licht, Tageslicht, an, so werden die Schwingungsebenen der einzelnen Strahlengattungen verschieden stark gedreht und demzufolge bei verschiedenen Stellungen des Analysators ausgelöscht; das Gesichtsfeld erscheint dann farbig, indem ein bestimmter Lichtstrahl völlig, die benachbarten teilweise ausgelöscht werden und die übrig bleibenden Strahlen sich jeweils zu einer Mischfarbe ergänzen. Man bezeichnet diese Erscheinung als Rotationsdispersion.

Die Polarisationserscheinungen in Kristallen³⁾ kommen hier nicht in Betracht. Die Eigenschaft, im flüssigen, gelösten oder dampfförmigen Zustand

¹⁾ Man rechnet hierbei also vom Beobachter aus, wodurch sich diese eigentlich verkehrte Bezeichnungsweise erklärt.

²⁾ In der Zuckergruppe, wo die Drehungsrichtung der zu einer und derselben Verbindungsreihe gehörenden Stoffe öfters wechselt, werden der besseren Übersicht halber nach *Emil Fischer* alle zu einer solchen genetischen Reihe gehörenden Verbindungen mit dem Drehbuchstaben der zugehörigen Aldohexose versehen, unbekümmert darum, welche Drehung ihnen selbst eigen ist (vgl. Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Jg. 40, S. 105, 1907).

³⁾ Sehr häufig benutzt man bei präparativen Arbeiten das Verhalten der dargestellten Stoffe im polarisierten Lichte, um zu entscheiden, ob sie eine kristallinische

Die Größe der Drehung der Polarisationssebene ist in erster Linie abhängig von dem Gehalte der durchstrahlten Schicht an wirksamer Substanz. Doch ist der Drehungswinkel des gelösten Stoffes nicht immer proportional der Konzentration, sondern kann mit zunehmender Konzentration in verschiedenem Verhältnis wachsen oder auch abnehmen, ja, wie bei wässrigen Lösungen von Linksäpfelsäure, selbst bis auf 0 zurückgehen, worauf sich bei weiter steigender Konzentration die Drehrichtung umkehrt. In solchen Fällen gilt der Drehungswinkel nur für die betreffende, gegebenenfalls anzumerkende Konzentration. Man hat dann eine Reihe von Lösungen verschiedener Konzentration zu untersuchen und die Ergebnisse in einer Kurve darzustellen, oder eine Formel aus ihnen abzuleiten bzw. entweder durch Extrapolation die Drehung der reinen Substanz, oder umgekehrt ihre Drehung bei unendlicher Verdünnung zu berechnen. Bei Lösungen kann auch die Natur des indifferenten und inaktiven Lösungsmittels in sehr verschiedener Weise das Drehvermögen des aktiven Stoffes beeinflussen, so daß in den äußersten Fällen die Drehung selbst in verschiedener Richtung erfolgt. So zeigt Rechtsweinsäure in Wasser, Alkohol, einem Gemisch von Alkohol-Benzol 1:1 und von Alkohol-Monochlorbenzol 1:1 gelöst, bei einer Konzentration von 5 g in 100 cm³ Lösung, nach *R. Přibram* bei 20° eine spezifische Drehung¹⁾ von bzw. + 14·4°, + 3·79°, — 4·11°, — 8·09°. ²⁾ Man darf also nicht die Beobachtungen, welche bei einer Lösung gemacht wurden, ohne weiteres auf die Lösung in einem anderen Lösungsmittel übertragen. In gleicher Weise können auch andere, in der Lösung etwa vorhandene optisch indifferente Stoffe (Lösungsgenossen), Basen, Säuren, Salze wirken. So wird die Drehung aktiver Verbindungen mit alkoholischen Hydroxylgruppen, der Weinsäure, Äpfelsäure, Mandelsäure usw., sehr gesteigert durch Zusatz von Borsäure, von Boraten, Wolframaten, Molybdaten der Alkalien, alkalischer Uranyl-nitratlösung infolge Bildung komplexer Verbindungen. Man macht von diesem Einfluß der Lösungsgenossen Gebrauch, um die Aktivität schwach drehender Verbindungen oder Lösungen nachzuweisen und zu messen.

Ein weiterer Faktor ist die Zeit, namentlich bei einer Reihe von Zuckerarten, insofern frisch bereitete Lösungen beim längeren Stehen eine Änderung der Drehung zeigen, die allmählich einen konstanten Endpunkt erreicht (Mutarotation). Bei kurzem Aufkochen oder Zugabe von Ammoniak, bzw. Lösen des Zuckers in 0·1%igem Ammoniakwasser erhält man sofort den Endwert. Man gibt in solchen Fällen meist die konstant bleibenden Endwerte der Drehung als diejenigen des Stoffes an und bezeichnet die Zeitwirkung, bei der eine Abnahme erfolgt, als „Mehrdrehung“ (Multirotation³⁾), weil die Substanz erst stärker dreht, den seltenen umgekehrten Fall einer Zunahme mit der Zeit als „Wenigerdrehung“ (Halbrotation).⁴⁾

¹⁾ Siehe S. 588.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 22. S. 6 (1889).

³⁾ Die ältere Bezeichnung „Biorotation“ von *Dubrunfaut* ist bloß für Traubenzucker richtig, dessen Endwert (52·6°) die Hälfte des Anfangswertes (105°) vorstellt.

⁴⁾ Diese Änderungen des Drehvermögens sind auf chemische Umwandlungen oder Umlagerungen zurückzuführen; vgl. z. B. *C. Tanret*, Compt. rend. T. 120. p. 1060 (1895);

bewirkt, wird auch Auslöschung bei einer Drehung des Prismas um $180 - 20 = 160^\circ$ nach links hervorrufen, so daß die in der Lösung vorhandene aktive Verbindung schwächer rechts- oder stark linksdrehend sein kann. Verdünnt man aber nun die Lösung aufs doppelte Volum und bringt sie dann in die Polarisationsröhre, oder verwendet man die ursprüngliche Lösung in einer nur halb so langen Polarisationsröhre, so muß der Ablenkungswinkel, der nach S. 586 der Konzentration oder dem Gehalt an drehenden Molekeln proportional ist, halb so groß sein. Die Drehungsrichtung, bei welcher dies zutrifft, ist dann diejenige des aktiven Stoffes. Würde z. B. in dem gedachten Fall der Analysator nunmehr 10° nach rechts und $180 - 10 = 170^\circ$ nach links gedreht werden müssen, bis das Gesichtsfeld dunkel ist, so ist die Verbindung offenbar rechtsdrehend und besitzt ein Drehvermögen von $+20^\circ$. In weitaus den meisten Fällen hat der Ablenkungswinkel den kleineren von den beiden, bei der Messung sich ergebenden Werten (vgl. auch S. 594).

Spezifisches Drehungsvermögen. Um die optische Aktivität zur Kennzeichnung der Stoffe verwenden zu können, hat *Biot* 1835 bestimmte Einheiten gewählt: er berechnet aus den beobachteten Werten die Drehung, welche eintreten würde, wenn 1 g des aktiven Stoffs in 1 cm³ enthalten wäre und das Licht eine 1 dm lange Schicht dieser Flüssigkeit zu durchlaufen hätte.

Ist α der beobachtete Drehungswinkel bei Natriumlicht und t° , welchen eine Flüssigkeitssäule von 1 Dezimeter Länge zeigt, so ist ihr Drehungsvermögen $= \alpha/l$. Sind dann weiter in 1 cm³ der Flüssigkeit q Gramm aktiver Substanz erhalten, so würde die Drehung, welche 1 g der letzteren in 1 cm³ hervorrufen würde, oder das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]$ für Natriumlicht sein:

$$\text{I. } [\alpha]_D = \frac{\alpha}{l \cdot q}$$

Ist die drehende Flüssigkeit selbst der aktive Stoff, so ist q gleich ihrem spezifischen Gewichte d und wir haben

$$\text{II. } [\alpha]_D = \frac{\alpha}{l \cdot d}$$

Ist sie hingegen die Lösung eines aktiven Stoffes in einer indifferenten Flüssigkeit, so wird die entsprechende Formel etwas verschieden ausfallen, je nachdem der Gehalt der Lösung in Prozenten (Gewichtsmenge aktiver Substanz in 100 g Lösung) oder nach der Konzentration (Gewichtsmenge aktiver Substanz in 100 cm³ Lösung s. S. 452) gegeben ist.

Sind in 100 g Lösung vom spezifischen Gewichte $d = 100/d$ Kubikzentimetern p Gramm Substanz enthalten, so ist die Menge q der letzteren in 1 cm³ gemäß der Proportion $100/d : p = 1 : q$, woraus $q = p \cdot d/100$. Setzt man diesen Wert in Gleichung I ein, so ergibt sich das spezifische Drehungsvermögen:

$$\text{III. } [\alpha]_D = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot p \cdot d}$$

Rohrzucker, Saccharose $C_{12}H_{22}O_{11} = +66.5^\circ$ für Lösungen, welche unter 30 g in 100 cm³ enthalten. Es wird durch Änderungen der Konzentration und Temperatur nur wenig beeinflusst. Sind sehr zuckerreiche Lösungen zu untersuchen, oder handelt es sich um die größtmögliche Genauigkeit, so gilt die von *Landolt* aus den Beobachtungen von *Tollens* und *Nasini* berechnete Formel

$$[\alpha]_D^{20} = 66.435 + 0.00870 c - 0.000235 c^2 \text{ (für } c = 0 \text{ bis } 65 g).$$

Milchzucker, Laktose $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O = +52.53^\circ$, anfangs mit starker Mehrdrehung. Die Zahl gilt nach *M. Schmoeger* für Lösungen mit einem Gehalt bis 36% bei 20°. Der Einfluß der Temperatur ist unter 20° größer als über 20°. In der Nähe von 20° sinkt der Wert $[\alpha]_D$ für 1° C um etwa 0.075°.

Maltose $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O = +137.5^\circ$, anfangs mit Wenigerdrehung. Die spezifische Drehung wird nach *E. Meißl* mit steigendem Prozentgehalt p an wasserfreier Maltose und zunehmender Temperatur t kleiner und läßt sich durch die Formel ausdrücken $[\alpha]_D = 140.375 - 0.01837 p - 0.095 t$.

Traubenzucker (d-Glukose) $C_6H_{12}O_6 = +52.80^\circ$ für Lösungen bis zu einem Gehalt von 15% ohne merklichen Fehler (anfangs mit starker Mehrdrehung). Das Drehvermögen nimmt indessen mit steigender Konzentration nicht unerheblich zu. Der Prozentgehalt konzentrierterer Lösungen (15—50%) berechnet sich nach *Landolt* aus der Formel $p = 0.948 \alpha - 0.0032 \alpha^2$, worin α den Drehungswinkel im 2 dm-Rohr bedeutet. *Tollens* hat für die Abhängigkeit der spezifischen Rotation vom Prozentgehalt p die Formel aufgestellt: $[\alpha]_D^{20} = 52.50 + 0.0188 p + 0.000517 p^2$.

d-Galaktose $C_6H_{12}O_6$, ist stark rechtsdrehend mit Mehrdrehung. Die Veränderung der spezifischen Rotation mit dem Prozentgehalt p (für 5—35%) und der Temperatur (10—30°) wird nach *E. Meißl* ausgedrückt durch die Formel $[\alpha]_D^{10} = 83.883 + 0.0785 p - 0.209 t$.

Kampfer $C_{10}H_{16}$. Die spezifische Rotation in Abhängigkeit von der Konzentration c in Benzollösung wird nach *F. Foerster* durch folgende Formel dargestellt:

$$[\alpha]_D^{20} = 39.755 + 0.17254 c.$$

Cocain $C_{17}H_{21}O_4N$. Die Abhängigkeit der spezifischen Rotation vom Prozentgehalt p gibt für die freie Base in Chloroformlösung folgende von *O. Antrick* abgeleitete Formel $[\alpha]_D^{20} = -16.412 + 0.00585 p$. Für Lösungen bis zu einem Gehalt von 30% kann bei 20° $[\alpha]_D$ im Mittel = 16.32 gesetzt werden. Für das Chlorhydrat, $C_{17}H_{21}O_4N \cdot HCl$, gelöst in einer Mischung von 60 Gewtlen. absoluten Alkohols und 90 Gewtlen. Wasser, gilt bei einer Konzentration von 0—25 die Formel: $[\alpha]_D^{20} = -67.982 + 0.1583 c$; die Änderung ist also sehr beträchtlich.

Nikotin $C_{10}H_{14}N_2$: $[\alpha]_D^{20} = -166.39^\circ$.¹⁾ Die Konzentration c einer alkoholischen Nikotinlösung läßt sich nach der Formel berechnen: $c = 0.704 \alpha/l - 0.000525 (\alpha/l)^2$, wenn α der Ablesungswinkel und l die Länge des Polarisationsrohrs ist. Sie ist gültig für 20° und einen Gehalt von 10—90% (*Landolt*).

Die Polarisationsapparate: Die Instrumente, welche zur Messung des Drehwinkels optisch aktiver Stoffe dienen, zerfallen in die eigentlichen Polarimeter für wissenschaftliche Untersuchungen und die ausschließlich zur Bestimmung zuckerhaltiger Lösungen verwandten Saccharimeter. Ihr Grundgedanke ist bereits S. 584 auseinandergesetzt; doch sind für die Untersuchung und Messung aktiver Stoffe außer dem polarisierenden und analysierenden *Nicolschen* Prisma noch eine Anzahl Nebenteile nötig, welche an der

¹⁾ *A. Pictet* und *A. Rotschy*, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Jg. 37, S. 1233 (1904).

Für sehr starke Drehungen und sehr genaue Apparate hat *Lippich* ein besonderes Strahlenfilter angegeben. Es besteht aus zwei Zellen mit planparallelen Wänden, einer 10 cm langen größeren Kammer, welche mit einer 6%igen, filtrierten Lösung von rotem chromsaurem Kalium gefüllt wird, und einer kleinen, 1.5 cm langen Zelle, welche man mit einer durch luftdichten Verschuß vor Oxydation zu schützenden Lösung von Uransulfat $U(SO_4)_2$ ¹⁾ beschickt. Das Kaliumbichromat absorbiert die blauen und grünen Strahlen; die tiefgrüne Uranlösung erzeugt einen breiten, kräftigen Absorptionsstreifen in Rot bis nahe an die Natriumlinie heran. Es bleibt also nur ein schmaler Streif des Spektrums mit der Natriumlinie übrig. Richtiger wirkt ein zwischen Beleuchtungslampe und Polarimeter eingeschaltetes geradsichtiges Spektroskop; es besitzt einen Spalt für das eintretende Natriumlicht und einen zweiten Spalt für das austretende Licht, der nur das Licht der D-Linie durchläßt, alles übrige Licht abblendet.²⁾

Die Lichtquelle muß möglichst gleichmäßig und hell brennen. Zu diesem Zwecke wird der das Kochsalz tragende Platinring u. dgl. in der Höhe verstellt, bis die hellste Stelle der Flamme so zum Schlitz des aufgesetzten Schornsteins steht, daß die ausgesandten Strahlen voll und zentrisch die Linse *C* (Fig. 544) treffen. Der Abstand der Lampe von dem Apparat ist so zu wählen, daß die Linse *C* in der Ebene der Analysatorblende *A* ein scharfes Bild der Flamme entwirft. Mit Hilfe eines Blättchens weißen Papiers, welches man an diese Stelle hält, kann man sich leicht davon überzeugen, ob es der Fall ist.

Um bei der Messung fremdes Licht möglichst auszuschließen, arbeitet man im ganz oder teilweise verdunkelten Zimmer. Zur Ablesung usw. benutzt man, wenn nötig, am besten eine kleine Taschenglühlampe.

Die einzelnen Polarimeter unterscheiden sich im Grunde nur durch die Art und Weise, wie der Drehungswinkel auch bei schwacher Drehung sichtbar gemacht und gemessen wird.

Am genauesten geschieht dies mit Hilfe der Halbschattenapparate, bei welchen der Analysator nicht auf den schwer zu ermittelnden

¹⁾ Für die Herstellung dieser Uransulfatlösung gibt *Landolt* in seinem Werke „Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen“ (2. Aufl., S. 263) folgende Vorschrift: In einer verschließbaren Flasche löst man 5 g reinstes Uranylsulfat (*Uranium sulfuricum purissimum*) in 100 cm³ Wasser und setzt zur gelben Lösung 2 g reines Zink in Pulverform. Sodann gibt man 3 cm³ konzentrierte Schwefelsäure in drei Anteilen hinzu, wobei man jedesmal wartet, bis die Reaktion nahezu vorüber ist; die Flasche bleibt hierbei verschlossen. Man läßt dann die verschlossene Flasche etwa sechs Stunden stehen, filtriert die Flüssigkeit und füllt sie sofort in die Kammer, derart, daß nur eine möglichst kleine Luftblase bleibt. Nach eintägigem Stehen ist die Lösung brauchbar und hält sich nun 1—2 Monate lang unverändert. Die oben angegebenen Gewichte und Volume müssen bis auf $\frac{1}{100}$ ihres Betrages genau innegehalten werden.

²⁾ Die Firma Franz Schmidt und Haensch, Werkstätten für Präzisionsmechanik und Optik in Berlin (S 42, Prinzessinnenstraße 16), liefert das Lichtfilter nach *Lippich* in Fassung auf Stativ zum Preise von 60 M., das Spektroskop zum Preise von 450 M.

Mittel. Gewöhnlich wird dies in der Art ausgeführt, daß man den Analysator zu beiden Seiten des Nullpunktes rasch um immer kleinere Winkel hin und herdreht, wobei als rein subjektive Erscheinung ein senkrechter Schattenstreif über das Gesichtsfeld huscht. Man fixiert den Augenblick, wo der Schatten gerade durch die mittlere Trennungslinie des Gesichtsfeldes sich bewegt, und zwar indem man mehrmals von der einen und von der anderen Seite ausgeht und das Mittel nimmt.

Ganz die gleichen Erscheinungen der Beschattung und halbseitigen Verdunkelung des Gesichtsfeldes, wie sie vorhin beschrieben wurden, kehren bei Drehung des Analysators um 180° wieder, wo seine Schwingungsrichtung genau in dieselbe Lage zu den Schwingungsrichtungen beider polarisierter Strahlen kommt (S. 584), so daß alle Halbschattenapparate zwei Nullpunkte haben, welche um 180° voneinander entfernt sind. Man dreht also zur Kontrolle der ersten Bestimmung den Analysator um 180° und nimmt in derselben Weise, wie oben, die Einstellung des Nullpunktes vor. Ist alles richtig justiert, so müssen beide Nullpunkte gerade um 180° auseinander liegen.

Fällt der Nullpunkt der Teilung nicht mit der Gleichschattenstellung zusammen, so nimmt man das arithmetische Mittel aus mehreren Ablesungen und zieht dies bei der nachfolgenden Messung in Rechnung. Oder man korrigiert den Nullpunkt durch Drehen des Analysators nach rechts oder links mittelst zweier Regulierschrauben *A* (Fig. 551).

Soll nun eine aktive Flüssigkeit auf ihr Drehungsvermögen geprüft werden, so ist zunächst zu entscheiden, ob sie rechts- oder linksdrehend ist. Zu dem Ende bringt man am einfachsten erst ins Polarimeter eine Lösung von bekannter Drehrichtung und sieht zu, in welchem Felde die Aufhellung erfolgt. Tritt dann beim Einlegen des zu untersuchenden Stoffes Aufhellung im gleichen Felde ein, so hat er dieselbe Drehrichtung, im anderen Falle die entgegengesetzte.

Man füllt nun die Polarisationsröhre, deren Einrichtung am Schlusse dieses Kapitels beschrieben werden wird, mit der zu prüfenden Flüssigkeit von bekannter Temperatur (vgl. S. 587). Da die Lösung das Licht stärker bricht, als die mit Luft oder reinem Wasser gefüllte Röhre, so muß zunächst das Okular des Fernrohres wieder scharf eingestellt werden. Ist die Lösung aktiv, so dreht sie die Schwingungsebene beider, unter dem Winkel ε gegeneinander schwingender, polarisierter Strahlen um denselben Betrag, wodurch der eine der Auslöschung genähert, der andere davon entfernt wird. Dies bewirkt, daß die beiden Hälften des Gesichtsfeldes ungleich hell werden, wobei infolge der schwachen Gesamthelligkeit auch schon kleine Unterschiede deutlich hervortreten. Man muß den Analysator um den gleichen Winkel nachdrehen (vgl. S. 584), bis das Gesichtsfeld wiederum gleichmäßig beschattet ist und liest ihn an einem Teilkreis mit Hilfe des Kreisnonius ab. Dann dreht man den Analysator um 180° und bestimmt nochmals den Betrag der Drehung. Stimmt dieser mit dem erstgefundenen nicht ganz überein, so nimmt man das arithmetische Mittel aus beiden

Nullpunkt der Kreisteilung. Der Stoff ist also rechtsdrehend und die rechte Noniusseite bei der Bestimmung des Drehungswinkels heranzuziehen. Die Zahl der Teilstriche des Hauptkreises, an welchen der Nullpunkt des Nonius vorübergegangen ist, ergibt die ganzen Grade; die Anzahl der hinzuzufügenden Zehntelgrade findet man, wenn man, auf der rechten Hälfte des Nonius entlang gehend, denjenigen Teilstrich ermittelt, welcher mit einem Teilstrich der Hauptskala zusammenfällt. Da dies der achte Teilstrich ist, so ergibt sich der abzulesende Winkel zu $2^{\circ}8'$ oder $2^{\circ}48'$.

Im anderen Falle, so bei den später zu beschreibenden Apparaten von *Lippich* (Fig. 551) und *Landolt* (Fig. 552), ist der Teilkreis zusammen mit dem

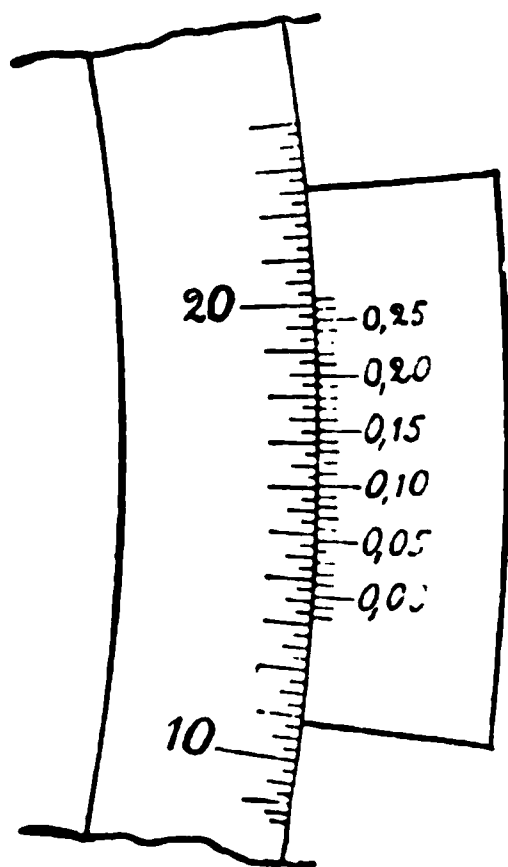


Fig. 549.

Analysator drehbar, während zwei Kreisnonien (n) zu beiden Seiten des Teilkreises (K und R) festliegen.¹⁾ Die zur Ablesung dienenden Lupen sind drehbar. Je nachdem der aktive Stoff die Ebene des polarisierten Lichts rechts oder links dreht, kommt für die Messung der Drehung der entsprechende Nonius in Betracht. Angenommen, daß Gleichschattenstellung vorhanden ist, wenn der Nullpunkt der Hauptteilung und des betreffenden Nonius zusammenfallen, so wird nach Einschaltung des aktiven Stoffes der Analysator samt dem Teilkreis am Nonius vorbei um einen gewissen Winkel zu drehen sein, bis wieder Gleichschattenstellung herrscht.

In der beigegeführten Figur 549 sind je 24 Teile der Hauptskala auf dem Nonius in 25 Teile geteilt, jeder Teil des Nonius also $\frac{1}{25}$ kleiner als ein Teil der Hauptskala.

Da die Teilstriche der Hauptskala Viertelgrade vorstellen, so gestattet der Nonius Hundertstelgrade abzulesen. Im abgebildeten Fall ist der Teilkreis rechts herum, im Sinne des Uhrzeigers, gedreht worden, wobei der Nullstrich des Nonius zwischen $13\frac{1}{4}$ und $13\frac{3}{4}$ zu liegen kam. Die zuzuzählenden Hundertstelgrade betragen 16, weil der sechzehnte Teilstrich des Nonius mit einem Strich der Hauptskala zusammenfällt. Der abgelesene Winkel ist also $13,5 + 0,16 = +13,66^{\circ} = +13^{\circ}39'36''$.

Stimmt bei der Ermittlung des Nullpunktes dieser nicht genau mit der Gleichschattenstellung überein, so ist, falls dies vorher nicht geregelt wurde, die entsprechende Korrektur bei der nachfolgenden Bestimmung des Drehungsvermögens anzubringen.

Die einzelnen Halbschattenapparate unterscheiden sich vornehmlich bloß durch die Art, wie die beiden unter kleinem Winkel gegeneinander schwingenden polarisierten Strahlenbündel²⁾ erzeugt werden.

¹⁾ Diese Anordnung ist vorzuziehen, weil die Ablesung des Drehungswinkels immer an derselben Stelle vorgenommen werden kann, während bei Anwendung beweglicher Nonien bald an dieser, bald an jener Stelle des Teilkreises abgelesen werden muß, was für den Beobachter bedeutend unbequemer ist.

²⁾ Es liegt außerhalb des Planes dieses Werkes, eine genaue Darlegung der optischen Verhältnisse der verschiedenen, obigem Zwecke dienenden Polarisationsvorrichtungen zu geben. Es sei in dieser Hinsicht verwiesen auf das schon genannte Werk *H. Landolts* „Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen“ und die größeren physikalischen Hand- und Lehrbücher, wie *Müller-Pouillet's* Lehrbuch der Physik. 9. Aufl. 1897. Bd. 2. Abt. 1. S. 1167; *O. D. Chisolson*, Lehrbuch der Physik, übersetzt von *H. Pfau*. Ed. 2. S. 1022 (Braunschweig. Friedrich Vieweg & Sohn. 1904) u. a.

Halbschattenpolarimeter nach *Jellet* und nach *Cornu*. In den älteren Apparaten von *J. H. Jellett* (1860) und *A. Cornu* (1870) geschieht dies durch eine besondere Form des polarisierenden *Nicolschen* Prismas. Man schneidet es erst der Länge nach in geeigneter Weise entzwei und setzt die beiden Halbnicols unter einem kleinen Winkel; indem man z. B. beim einen die Schnittfläche etwas abschleift, wieder zusammen. Die damit ausgestatteten Halbschattenapparate sind für einfaches und zusammengesetztes Licht brauchbar, haben aber den Nachteil, daß der Halbschattenwinkel nicht verändert werden kann.

Halbschattenpolarimeter nach *Laurent*. In dem Polarimeter nach *Léon Laurent* (1877) werden die beiden gegeneinander schwingenden Strahlen dadurch hervorgebracht, daß die eine Hälfte des vom Polarisator kommenden Lichtes ihre Schwingungsrichtung beibehält, die andere vermittelt einer Bergkristallplatte um einen kleinen Winkel ϵ gedreht wird. Dazu dient die *Laurentsche* Platte, eine Glasscheibe, deren rechte oder linke Hälfte, z. B. Hälfte 1 der Fig. 545—547, durch eine dünne, viereckige, parallel zur kristallographischen Hauptachse (optischen Achse) geschliffene Quarzplatte bedeckt ist. Auf sie fällt das vom Polarisator kommende Licht senkrecht auf. Die Schwingungen des letzteren werden nur dann ungeändert von der Quarzplatte durchgelassen, wenn sie senkrecht oder parallel zur optischen Achse, d. h. der Trennungslinie von Quarz und Glas erfolgen, wenn also die Schwingungsebene des Polarisators senkrecht oder parallel zu dieser Trennungslinie steht. Ist die Schwingungsebene des Polarisators gegen sie um einen Winkel geneigt, z. B. in der Richtung *or* der Fig. 545, so tritt in der Quarzplatte eine Zerlegung des ankommenden Strahls in eine senkrecht und eine parallel der Achse (Trennungslinie) schwingende Komponente ein, welche beide sich im Quarz mit verschiedener Geschwindigkeit fortpflanzen. Die Folge davon muß sein, daß beide Komponenten beim Austritt aus der Platte eine Phasendifferenz aufweisen, welche von der Dicke der Platte und der Wellenlänge des einfallenden Lichts¹⁾ abhängt. Die Dicke ist nun so gewählt, daß die Phasendifferenz eine halbe Wellenlänge bei Natriumlicht²⁾ beträgt. Die Resultierende aus den beiden Schwingungen muß mithin beim Austritt aus der Platte eine andere Richtung haben, wie beim Eintritt; sie bildet unter den gewählten Bedingungen mit der Trennungslinie denselben Winkel wie die Schwingungsebene des ankommenden Strahls, nur daß dieser Winkel auf der anderen Seite der Trennungslinie liegt. Es ergibt sich so das in der oberen Fig. 545 dargestellte Bild, worin etwa *ol* den durch die Quarzplatte, die auf Hälfte 1 liegend gedacht wurde, gedrehten Strahl, *or* den durch die Glashälfte 2 unverändert hindurchgegangenen Strahl darstellt. Das Gesichtsfeld besteht mithin aus zwei Teilen, in denen die Schwingungsrichtungen

¹⁾ Nur in dem einen Fall, daß die Phasenverschiebung eine halbe Wellenlänge oder ein ungerades Vielfache davon beträgt, ist der austretende Strahl geradlinig polarisiert.

²⁾ Aus diesem Grunde ist das Polarimeter nur für Natriumlicht zu verwenden.

der kleinen Prismen. Dreht man letzteres so weit, daß seine Schwingungsebene derjenigen des anderen kleinen Nicols parallel steht, so erhält man zwei gleich helle Seitenfelder, welche das Mittelfeld einschließen (Drittel-

Fig. 551.

Einfaches Halbschattenpolarimeter nach *Lippich* der Firma Franz Schmidt & Haensch (vgl. Fig. 544).

Die verschließbare Einlegerinne, welche auf dem Stativ fest montiert ist, trägt auf ihrer linken, der Kochsalzflamme zugekehrten Seite die Polarisationsvorrichtung *P*, bestehend aus dem Polarisator und dem dahinter liegenden kleineren *Nicolschen* Prisma zur Erzeugung des Halbschattenwinkels. Der Polarisator ist mittelst des Hebels *h* zu drehen; der Drehungswinkel wird an einer kleinen Teilung abgelesen. In der abschraubbaren Röhre *S* vor dem Polarisator befindet sich das Strahlenfilter, eine kurze mit einer Lösung von doppeltchromsaurem Kalium gefüllte, herausnehmbare Glasröhre und die Sammellinse. Am anderen Ende der Rinne liegt der Analysator im Rohrstück *A* und das Fernrohr *F*, beide fest verbunden mit dem in Viertelgrade geteilten Teilkreise *K*. Die ganze Analysiervorrichtung wird durch die Tribschraube *T* gedreht. Die Ablesung geschieht mit Hilfe zweier feststehender Nonien *n*, *n* durch die drehbaren Lupen *l*, *l* auf Hundertstelgrade (s. S. 596).

Die neueren Apparate sind statt auf ein Säulenstativ auf ein schweres Bockstativ montiert; sie werden dadurch standfester und sind weniger einer Verschiebung der einzelnen Teile aus ihrer axialen Lagerung ausgesetzt.¹⁾

¹⁾ Das Instrument wird von der Firma Franz Schmidt & Haensch mit zweiteiligem Polarisator in zwei Größen angefertigt, je nach der Länge der Polarisationsröhre. Ein Apparat für Beobachtungsröhren von 220 mm größter Länge kostet 420 M., ein Apparat für Röhren von 400 mm größter Länge 480 M., mit dreiteiligem Polarisator je 100 M. mehr. Auf einem Bockstativ kostet das Polarimeter mit dreiteiligem Polarisator für Röhren bis zu 220 mm Länge 600 M., bis zu 400 mm Länge 660 M., bis zu 600 mm Länge 720 M.

schattenapparat). Die Einstellung ist ganz dieselbe wie beim Halbschattenapparat. *Peters* erzielt den gleichen Effekt, indem er an den Polarisator ein sehr schmales, scharfkantiges Prisma genau vor der Mitte anfügt.

Das Polarimeter von *Lippich* ist für einfaches und zusammengesetztes Licht benutzbar; meist wird aber bei Natriumlicht beobachtet. Die Lampe ist in einer Entfernung von etwa 30 cm aufzustellen (siehe S. 591). Bei stärker drehenden Stoffen (etwa von einem Drehungswinkel von 5° an), wo die Rotationsdispersion stören würde, ist nur Natriumlicht zu nehmen, das durch ein Strahlenfilter zu reinigen ist (S. 592). Durch dieses Filter wird, wie bereits erwähnt, die Helligkeit des Gesichtsfeldes verringert, so daß der Halbschattenwinkel ε , allerdings auf Kosten der Genauigkeit der Messung (vgl. S. 595), größer zu wählen ist; gleiches gilt für dunkle Lösungen.

Die Einstellung und die Messung des Drehungswinkels eines aktiven Stoffes geschieht in der früher beschriebenen Weise.

Die mit dem abgebildeten Apparate der Firma Franz Schmidt & Haensch zu erhaltenden Ergebnisse sind bis auf 0.015° genau. Das Instrument ist daher für wissenschaftliche Zwecke sehr geeignet.

Halbschattenpolarimeter nach *H. Landolt*. Das *Lippichs*che Polarimeter ist von *H. Landolt* derart umgestaltet worden, daß die Flüssigkeiten nicht in Röhren eingeschlossen zu werden brauchen, sondern in beliebig geformten Gefäßen untersucht werden können, welche statt der Polarisationsröhre zwischen Polarisator und Analysator eingesetzt werden (siehe Fig. 552).

Diese Modifikation des Apparates ermöglicht es ferner, bei Anwendung von Polarisationsröhren diese in einen viereckigen Kasten *G* (Fig. 552) einzuziehen, welcher mit Wasser u. dgl. gefüllt werden kann und so einestails eine genaue Bestimmung der Temperatur, anderenteils die Untersuchung bei höheren oder tieferen Wärmegraden gestattet. Die Polarisationsröhre trägt daher einen senkrechten Rohrstutzen, welcher eine Ausdehnung der Flüssigkeit ermöglicht. Erhitzt wird der Kasten durch einen untergestellten Brenner, wobei man durch Schirme die anderen Teile des Apparates möglichst vor Erwärmung schützt. Soll die Polarisation bei sehr niedriger Temperatur beobachtet werden, so beschickt man den Kasten mit einer Kältemischung. Da sich dann die Deckplatten an den Enden der Beobachtungsröhren leicht beschlagen, so steckt man über sie Glaszylinder, bringt in den so entstehenden Raum etwas entwässertes Chlorkalcium und schließt ihn dann durch Deckplatten ab. Die sonstige Handhabung des Apparates ist die übliche. Die Messung des Drehwinkels geschieht auf 0.01°.

Die übrigen Polarimeter, von denen hier nur der Apparat von *Robiquet* mit der *Sol*ischen Quarzdoppelplatte und das Polaristrobometer von *H. Wild* erwähnt seien, werden heute nicht mehr oder nur in sehr beschränktem Umfange verwandt, so daß auf ihre Beschreibung wohl verzichtet werden kann.

Fig. 553.

Halbschattensaccharimeter mit *Lippichschem* Polarisator und doppelter Keilkompensation von Franz Schmidt & Haensch.

Das von der Lampe kommende weiße Licht tritt zuerst in das mit einem Lichtschirm versehene Röhrenstück *B* ein, das ein Strahlenfilter und eine Sammellinse enthält, und wird in dem in *P* befindlichen *Lippichschen* Polarisator polarisiert. Es durchläuft dann die mit der aktiven Flüssigkeit gefüllte Polarisationsröhre, welche in der mit aufklappbarem Deckel versehenen Rinne *R* liegt. In der Trommel *G* befindet sich der zur Messung der Drehung dienende, hier doppelte Quarzkeilkompensator, dessen bewegliche Keile mit Hilfe des Triebs *A* verschoben werden können. Die an die Trommel sich anschließende Röhre *F* enthält den feststehenden Analysator, dessen Schwingungsebene derjenigen des Polarisators parallel gerichtet ist, und ein Fernrohr, während das Mikroskop *M* auf die mit den Quarzkeilen verbundene Teilung eingestellt wird ¹⁾

¹⁾ Der Preis obigen Instruments auf Bockstativ mit neuer Beleuchtungs- und Ablesevorrichtung, welche den Vorteil hat, die Teilung in starker Vergrößerung vollkommen gleichmäßig und hell erscheinen zu lassen, und mit Schutzkappe für die Keilkompensation beträgt einschließlich des überzusetzenden Glaskastens für 200 mm lange Polarisationsröhren 725 M., für 400 mm lange Röhren 775 M., für 600 mm lange Röhren 850 M. Auf Säulenstativ montiert, kostet der Apparat (vgl. Fig. 551) je 50 M. weniger, ohne Schutzkappe je 36 M. weniger. Jedem Apparat sind mehrere Polarisationsröhren von Glas beigegeben, dem ersten Instrumente je eine Röhre von 200 und 100 mm, dem zweiten je eine von 400, 200, 100 mm, dem dritten außerdem eine solche von 600 mm. Der Betrag der Drehung wächst mit der Länge der polarisierenden Schicht, ist also bei doppelter Länge zweimal, bei dreifacher Länge dreimal so groß, was für die Untersuchung zuckerarmer Lösungen wichtig ist. Die Beleuchtungslampe, ein Auerbrenner, dazu ein Abblendungszyylinder mit Mattscheibe und Glimmerzyylinder kostet 24 M.

durch eine solche Verbindung entgegengesetzt drehender Platten die Drehung kompensieren, welche ein polarisierter Lichtstrahl beim Durchgang durch eine aktive Lösung erfahren hat; nur muß diese Quarzkombination, wenn sie für verschieden stark drehende Lösungen gebraucht werden soll, eine veränderliche Dicke besitzen, was im *Soleilschen* Kompensator auf folgende Weise erreicht wird. Die aus der Polarisationsröhre austretenden Strahlen gehen zunächst durch eine senkrecht zur optischen Achse geschnittene planparallele, feststehende Quarzplatte Q von beliebiger Dicke und Drehrichtung, z. B. Rechtsdrehung. Vor ihr liegen zwei keilförmig zugeschnittene, verschieden lange Quarzplatten N_1 und N_2 mit gleichen Keilwinkeln, deren Drehrichtung derjenigen der ersten Platte entgegengesetzt, in unserem Falle also nach links gerichtet ist. Wir können sie uns so entstanden denken, daß eine ebenfalls senkrecht zur optischen Achse geschnittene, linksdrehende Quarzplatte diagonal durchschnitten und die eine Hälfte nach beiden Seiten stark verlängert ist. Die äußeren Flächen beider Keile liegen planparallel. Der kleinere Keil N_1 ist fest, der große N_2 aber längs der Diagonalfäche gegen ihn verschiebbar, so daß beide Keile zusammen eine Quarzplatte $N_1 + N_2$ bilden, deren äußere Flächen senkrecht zur optischen Achse liegen, deren Dicke aber variabel ist. In einer bestimmten Stellung ist ihre Gesamtdicke derjenigen der vorgelagerten einfachen Platte Q genau gleich; dann heben sich die entgegengesetzt gerichteten Drehungen beider auf, so daß der Kompensator gleichsam ausgeschaltet ist. Dieser Punkt, bei dem im Halbschattensaccharimeter also nur die Wirkung des zweiteiligen Polarisators hervortritt, ist durch die gleiche Beschattung beider Hälften des Gesichtsfeldes gekennzeichnet; er entspricht dem Nullpunkt. Verschiebt man nun den großen Keil N_2 derart, daß die Dicke der Platte $N_1 + N_2$ größer wird, so wird die Linksdrehung im Kompensator entsprechend überwiegen und dadurch die Rechtsdrehung eines aktiven Stoffes aufgehoben werden können, und umgekehrt. Bringt man demnach, wenn die Vorrichtung auf den Nullpunkt eingestellt ist, einen aktiven Stoff ins Polarimeter, z. B. eine rechtsdrehende Zuckerlösung, so wird die Drehung nach rechts vermehrt, wodurch die beiden Hälften des Gesichtsfeldes ungleich hell erscheinen. Um wieder gleiche Beschattung herzustellen, muß die Dicke der Platte $N_1 + N_2$ durch Verschiebung von N_2 entsprechend vermehrt werden. Bei der doppelten Quarzkeilkompensation von Schmidt & Haensch ist sowohl die rechts- wie die linksdrehende Platte durch je zwei Quarzkeile ersetzt, so daß also beide Platten eine veränderliche Dicke besitzen, wodurch man rechts und links gerichtete Drehungen kompensieren kann.

Um die genannte Verschiebung messen zu können, ist der große bewegliche Quarzteil (N_2) in einen Messingrahmen gefaßt; letzterer trägt eine Skala und außerdem eine Zahnstange, in welche der gezahnte, durch den Knopf A (Fig. 553) zu drehende Trieb eingreift. Der nicht verschiebbare kleine Quarzkeil (N_1) trägt einen der erwähnten Skala anliegenden Nonius. Letzterer ist, um eine rechts- und linksseitige Ablesung zu ermöglichen, doppelt, mit dem Nullpunkt in der Mitte, und so eingerichtet,

daß neun Teile der Hauptskala auf ihm in zehn Teile geteilt sind, jeder Teil des Nonius also um ein Zehntel kleiner ist als ein Teil der Skala. Steht das Saccharimeter auf Halbschatten, so fällt der Nullpunkt des Nonius mit dem Nullpunkt der Skala zusammen. Sollte dies nicht der Fall sein, so ist der Nonius zu verschieben, bis dies eintritt, indem man

S *H*

Fig. 554.

Halbschattensaccharimeter mit *Lippichschem* Polarisator und einfacher Quarzkeilkompensation in einer Schutzkappe von Franz Schmidt & Haensch.

Die Einrichtung des Instruments ist im allgemeinen die nämliche, wie in Fig 553. Das mit einer Lösung von doppeltchromsaurem Kalium gefüllte abschraubbare Lichtfilter liegt bei *i*, die Triebsschraube für die Keilkompensation bei *T*.

Die Beleuchtung geschieht wie oben, oder bei dem abgebildeten Apparate mittelst eines in *V* befindlichen elektrischen Glühlämpchens für 6 Volt Spannung, das entweder an die Stromleitung unter Anwendung des entsprechenden Vorschaltwiderstands oder an drei Akkumulatoren *A* angeschlossen wird. *S* (auf der rechten Seite der Figur) ist ein Stromschlüssel. Der Spiegel *S* über der Glühlampe und die Linse *H* dienen zur Beleuchtung der in *G* befindlichen Skala, welche mit der Lupe *L* abgelesen wird.¹⁾

¹⁾ Der Apparat mit neuer Ablesevorrichtung in Mahagonikasten kostet für 200 mm lange Polarisationsröhren 475 M., für 400 mm lange Röhren 525 M., für 600 mm lange Röhren 600 M., auf einem Bockstativ montiert 50 M. mehr, ohne Schutzkappe je 36 M. weniger. Dem Instrumente werden die gleichen Polarisationsröhren beigegeben wie dem vorigen. Die Beleuchtungsglühlampe kostet mit Zubehör 75 M., die drei Akkumulatoren für 100 Brennstunden in gemeinsamem Holzkasten 70 M.

Lichtes wirken können, so empfiehlt es sich, erst die Drehung der in den Apparat leer eingelegten, verschlossenen oder mit destilliertem Wasser gefüllten Röhre zu ermitteln und dann die zu polarisierende Flüssigkeit einzufüllen.

Soll die Röhre gefüllt werden, so nimmt man beide Endkappen ab und reinigt jene, indem man mittelst eines Holzstabes¹⁾ einen Watte- oder Linnenbausch durchschiebt. Dann schließt man das eine Ende durch das ebenfalls gereinigte Deckglas und die Verschlußkappe, kehrt die Röhre um und füllt sie mit der zu untersuchenden Flüssigkeit, so daß diese sich in ganz flacher Kuppe über den Rand erhebt. Man schiebt jetzt die zweite, ebenfalls gereinigte Platte von der Seite herüber, wodurch die überstehende Flüssigkeit abgestreift wird und keine Luftblase hineinkommt, schraubt die zweite Verschlußkappe auf und wischt das Ganze außen säuberlich ab. Da diese Füllung nicht immer nach Wunsch gelingt, so ist die der Firma



Fig. 555.

Patent-Beobachtungsröhre von Schmidt und Haensch.

Franz Schmidt & Haensch geschützte „Patent-Beobachtungsröhre“ (Fig. 555) vorzuziehen, welche an einem Ende eine Erweiterung besitzt. Man füllt sie am engen Ende mit der Flüssigkeit, so daß diese eben den Rand nicht völlig erreicht, verschließt sie dann mit Deckglas und Kappe und dreht sie um, wobei die eingeschlossene Luft als kleine Blase *a* sich in der Erweiterung sammelt, ohne die nachfolgende Beobachtung zu stören. Nach beendeter Messung nimmt man die Röhre auseinander, reinigt die einzelnen Teile mit weichem, altem Linnen und trocknet sie sorgfältig. Soll gleich eine neue Bestimmung vorgenommen werden, so genügt es auch, sie mit der



Fig. 556.

Durchflußröhre nach Pellet-M. Müller.

zu untersuchenden Flüssigkeit auszuspülen. Ist eine sehr große Zahl von Bestimmungen in kurzer Zeit auszuführen, so bedient man sich bei wässrigen Lösungen einer „Durchflußröhre“ nach Pellet-M. Müller (Fig. 556) mit zwei kleinen Rohrstutzen an den Enden, welche mit Gummischläuchen versehen werden und dazu dienen, die Flüssigkeit nach dem Polarisieren ab-zuziehen und durch eine andere, mit der man erst durchspült, zu ersetzen.

¹⁾ Metall- oder Glasstäbe sind bei Glasröhren zu vermeiden, weil infolge der Spannung, die in ihnen durch ungleiche Abkühlung herrscht, schon eine kaum sichtbare Verletzung der inneren Wandung genügt, sie nach kürzerer oder längerer Zeit zum Springen zu veranlassen. M. Müller hat daher Porzellanröhren vorgeschlagen.

Körper, welche uns farbig erscheinen, haben außerdem die Eigenschaft, von den verschiedenen Strahlengattungen, aus welchen sich das weiße Licht zusammensetzt, einzelne zu absorbieren und zurückzuhalten, andere aber durchzulassen und demgemäß eine Farbe zu zeigen, welche durch Mischung der übrig bleibenden Strahlen entsteht (auswählende oder selektive Absorption¹⁾). Selbstverständlich können diese Körper bloß solche Farben aufweisen, welche im auffallenden Licht vorhanden sind, weswegen sie auch nur im weißen Licht, das unzählig viele Strahlengattungen enthält, ihre natürliche Farbe besitzen.

Um die Veränderungen, welche einzelne Teile des weißen Lichtes beim Durchgange durch ein gefärbtes Mittel erfahren, zu untersuchen, zerlegt man das Licht mit Hilfe der zerstreuernden Kraft eines Glasprismas und erzeugt so sein Spektrum. Weißes, von einem festen, glühenden Körper ausgesandtes Licht²⁾ liefert ein kontinuierliches Spektrum. Bringt man in den Weg dieses Lichtes ein gefärbtes durchsichtiges Mittel, so beobachtet man an Stelle der fehlenden Lichtarten bei festen und flüssigen Stoffen bald breitere, bald schmalere, dunkle, an den Rändern verwaschene Stellen (Absorptionsstreifen), während bei Gasen und Dämpfen fast ausschließlich scharfe Absorptionslinien auftreten. Sie variieren in der Lage und Beschaffenheit außerordentlich stark je nach der chemischen und physikalischen Beschaffenheit der betreffenden Stoffe und bilden ein außerordentlich wichtiges und wertvolles Merkmal zu ihrer Kennzeichnung.

Aus den obigen Ausführungen ergibt sich ohne weiteres, daß die Farbe eines farbigen Körpers und die Farbe derjenigen Teile des weißen Lichtes, welche von ihm absorbiert und in seinem Spektrum durch dunkle Zwischenräume gekennzeichnet werden, sich zu Weiß ergänzen müssen, daß also die Farbe des Körpers und die ursprüngliche Farbe der fehlenden Teile seines Spektrums einander komplementär sind. Daher liegen im allgemeinen die Absorptionsstreifen von roten Lösungen im grünen, von

¹⁾ Auch die uns farblos erscheinenden Stoffe sind in hinreichend dicken Schichten gefärbt, so daß also bei diesen ebenfalls Teile des durchtretenden Lichtes absorbiert werden. Wasser erscheint dann bekanntlich blau. Die hydroxylhaltigen organischen Verbindungen, Alkohole, Fettsäuren, nähern sich in ihrer Färbung um so mehr derjenigen des Wassers, je kürzer ihre Kohlenstoffkette ist, während sich bei längerer Kette die Färbung nach gelb verschiebt. Methyl-, Äthylalkohol sind grünlichblau, Amylalkohol grünlichgelb, ferner Ameisen- und Essigsäure bläulichgrün, Buttersäure ganz goldgelb. Das dreiwertige Glyzerin ist blau. Hydroxylfreie Verbindungen zeigen eine gelbe Färbung. Die Ester, wie Äthyl-, Amylacetat, sind grünlichgelb, Aceton, Äthyläther goldgelb. Bei Alkoholen und Säuren wird also mit steigendem Kohlenstoffgehalt die blaue Farbe der Hydroxylgruppe immer mehr durch die gelbe Farbe der Kohlenstoffkette verdrängt. [*W. Spring*, Bulletins de l'Académie royale de Belgique. 3. Reihe. Bd. 31. S. 246 (1896); Bd. 32, S. 43 (1896); Bd. 33. S. 165 (1897).] Auch die Luft hält Teile des weißen Lichtes zurück, wie dies das Auftreten gewisser Absorptionslinien im roten Teil des Sonnenspektrums (*Fraunhofersche* Linien *A, B*) andeutet.

²⁾ Eine für die hier in Betracht kommenden Untersuchungen sehr brauchbare kleine, in der Höhe verstellbare Auerlampe bringt die Firma Franz Schmidt & Haensch in Berlin (S 42, Prinzessinnenstraße 16) in den Handel (Preis 24 M.).

das Spaltrohr oder den Kollimator. Letzterer ist gegen die Flamme zu durch einen feinen lotrechten Spalt¹⁾ geschlossen, welcher vermittelt einer Mikrometerschraube der Breite nach verstellbar ist. Je schmaler der Spalt gemacht wird, um so schärfer und reiner wird das Spektrum, weil sich dann die einzelnen Strahlenbündel nicht in dem Maße überdecken, zugleich aber auch lichtschwächer; es muß daher die Weite des Spaltes der Lichtquelle entsprechend gewählt werden. Am entgegengesetzten Ende trägt das Spaltrohr eine achromatische Sammellinse (Objektiv), in deren Brennpunkt der Spalt liegt. Die durch diesen eintretenden Lichtstrahlen werden also durch die Sammellinse parallel gemacht, so daß sie sich verhalten, wie wenn sie von einem in unendlicher Entfernung liegenden Spalt kämen. Sie fallen parallel auf die Oberfläche eines Flintglasprismas, dessen brechende Flächen einen großen Winkel (60°) miteinander bilden.²⁾ In diesem werden sie je nach ihrer Wellenlänge verschieden stark gebrochen und in eine Reihe einfarbiger Strahlenbündel zerlegt (zerstreut), welche bei Austritt aus dem Prisma nochmals gebrochen werden. Diese verschieden gerichteten und verschieden gefärbten Strahlenbündel gelangen dann in das auf unendlich eingestellte astronomische (*Keplersche*) Fernrohr, dessen Objektiv in seinem Brennpunkt jedes einzelne Bündel zu einem Bilde des Spaltes vereinigt. Indem sich diese so entstehenden, unzähligen Spaltbilder in ununterbrochener Reihe aneinander legen, entsteht ein kontinuierliches Spektrum, welches durch das als Lupe dienende Okular des Fernrohres betrachtet wird. Das Fernrohr ist in wagrechter Richtung um die Achse des Instrumentes drehbar, wodurch bei großer Ausdehnung des Spektrums eine Einstellung auf die verschiedenen Stellen des letzteren ermöglicht wird.

Um die Lage der einzelnen Teile des Spektrums bestimmen und wiederfinden zu können, ist noch ein drittes, dem Kollimator ähnliches Rohr vorhanden, welches wie das Fernrohr um die lotrechte Achse des Instruments gedreht werden kann.³⁾ Dieses „Skalenrohr“ trägt an seinem äußeren Ende statt des Spaltes eine kleine wagrechte, willkürliche Skala, das etwa 15mal verkleinerte, photographische Negativbild einer Millimeterskala, dessen Striche und Ziffern demnach weiß auf schwarzem Grunde erscheinen. Es wird durch eine vorgesetzte Lampen- oder Kerzenflamme erleuchtet, und zwar nicht stärker, als eben nötig ist. Am anderen Ende hat dieses Skalenrohr eine achromatische Sammellinse (Objektiv), in deren Brennpunkt die Skala liegt, so daß die von letzterer ausgehenden Strahlen durch die Linse parallel

¹⁾ Vom Spalte müssen etwa anhängende Staubteilchen mittelst eines Pinsels abgewischt werden, weil sie, wenn jener sehr eng ist, dunkle wagrechte Querlinien im Spektrum hervorrufen können.

²⁾ Statt eines Flintglasprismas werden, um stärkere Farbenzerstreuung und demgemäß ein weiter auseinander gezogenes Spektrum zu erzielen, deren zwei und mehr angewendet, auch das von *Rutherford* konstruierte Compoundprisma, welches aus einem sehr stark dispergierenden Flintglasprisma besteht, dem beiderseits je ein kleines Kronglasprisma angekittet ist.

³⁾ Bei kleineren Instrumenten sind oft schon die drei Rohre in der richtigen Lage und Auszugslänge fest mit dem Fuße verbunden.

Die Justierung des Apparates, bei dem ein Dunkelzimmer nicht nötig ist, hat meistens in folgender Weise zu geschehen. Man stellt zuerst das Fernrohr auf unendlich, d. h. auf ein fernes Objekt ein, indem man es aus der Fassung nimmt, das Okular gegebenenfalls so stellt, daß man das Fadenkreuz genau sieht, dann das Fernrohr auf einen fernen, gut vom

Fig. 540.

Spektroskop mit Vergleichsprisma, zur Untersuchung eines Absorptionsspektrums hergerichtet.

Das Prisma ist mit einer Schutzkappe ' aus Messingblech bedeckt, welche gegen die drei Rohre entsprechende Öffnungen hat. Das Spaltrohr *K* und das Skalenrohr *S* sind lichtdicht in einer der Messingkappe äußerlich anliegenden Wand befestigt: das Fernrohr (links) ist außerdem mittelst der Triebsschraube *T* seitlich verschiebbar. Am Spalt des Kollimators liegt, ihn teilweise verdeckend, ein Reflexionsprisma („Vergleichsprisma“).

Etwas seitlich vor dem Spalt steht auf einem verschiebbaren Gestell *A* der Trog mit der Flüssigkeit, deren Absorptionsspektrum beobachtet werden soll. In gerader Linie vor dem Spalt kommt die weiße Licht liefernde Lampe zu stehen. Ein Teil der von ihr ausgesandten Strahlen tritt direkt durch den oberen freien Teil des Spalts in den Kollimator; ein anderer Teil geht erst durch die absorbierende Flüssigkeit und wird dann durch den kleinen, seitlich am Spalt angebrachten drehbaren Spiegel aufs Vergleichsprisma und von diesem in den Spalt geworfen. Die beiden Strahlenbündel gehen untereinander durchs Spaltrohr zum Prisma, werden in verschiedenen Teilen des letzteren gebrochen und zerstreut und liefern somit zwei Spektren übereinander.

Durch die Beobachtungslampe wird zugleich mittelst des Spiegels *B* die Skala des Skalenrohrs beleuchtet.¹⁾

Hintergrund sich abhebenden Gegenstand, einen Baum, Blitzableiter, Kirchturmknopf u. dgl., richtet und das Okular samt dem Fadenkreuz gegen das Objektiv verschiebt, bis der Gegenstand scharf sichtbar ist.²⁾ Man

¹⁾ Preis des Instruments (von Franz Schmidt & Haensch) 217-50 M (mit allem Zubehör).

²⁾ Bei stärkerer Vergrößerung nehme man die Einstellung nicht durch das verzerrend wirkende Fensterglas vor.

Was den Einfluß der Lösungsmittel anlangt, von denen naturgemäß hier nur diejenigen in Betracht kommen, welche sich gegen die gelösten Stoffe indifferent verhalten, so ist zu bemerken, daß auch diese je nach ihrer Natur auf die Lage der Banden, teilweise sogar auf ihre Zahl verändernd einwirken, weswegen sie auch bei spektroskopischen Beobachtungen stets angegeben werden müssen. Die von *A. Kundt* 1877 aufgestellte Regel, daß die Absorptionsstreifen um so weiter nach Rot, d. h. nach der Seite der längeren Lichtwellen verschoben werden, je stärker das Brechungs- und Dispersionsvermögen des Lösungsmittels ist, trifft in vielen Fällen nicht zu, wie dies schon *H. W. Vogel*¹⁾ u. a. nachwiesen, besonders aber *J. Formánek*, der sie nur bei 53% der von ihm untersuchten 910 Farbstoffe bestätigt fand, während bei den anderen das Gegenteil statthatte oder keine, bzw. nur eine sehr geringe Einwirkung hervortrat.²⁾ Stoffe, welche sich in verschiedenen, chemisch unwirksamen Lösungsmitteln mit anderer Farbe lösen, zeigen selbstverständlich auch verschiedene Absorptionsspektren.

Von wesentlicher Bedeutung für das Aussehen der Absorptionsspektren, die Breite und Stärke der Bänder ist die optische Dicke, d. h. die Dicke der durchstrahlten Schicht und die Konzentration der absorbierenden Lösung. Der Verlust, welchen das Licht beim Eindringen in ein absorbierendes Mittel erleidet, nimmt zu mit dem Wege, den es darin zurückzulegen hat, also mit der Schichtdicke. Den Einfluß der letzteren beobachtet man nach *Gladstone* in keilförmigen Gefäßen, wobei man nach *J. Landauers* Vorschlag am besten die Hohlprismen verwendet, welche bei der Untersuchung von Flammenfärbungen benutzt werden; es ist auf diese Weise möglich, die Änderung der Absorption bei verschiedener Schichtdicke durch bloßes Verschieben des Prismas zu beobachten. Ferner ist nach dem Gesetze von *A. Beer* (1852) die Lichtabsorption einer farbigen Lösung proportional dem Gehalte an absorbierendem Stoff, und zwar sowohl bei einfarbigem, wie bei zusammengesetztem Licht. Es wird also das Absorptionsvermögen eines Stoffes sich nicht ändern, wenn man seine Lösung mit dem Lösungsmittel weiter verdünnt. *R. Bunsen* und *H. Roscoe* wiesen nach, daß Zunahme der Schichtdicke und der Konzentration im gleichen Sinne wirken. Danach sollte die Lichtauslöschung einer gegebenen Menge eines absorbierenden Stoffes dieselbe sein, wenn man sie in konzentrierter Lösung bei geringer Schichtdicke oder in verdünnter Lösung bei größerer Schichtdicke untersucht. Doch ist dies nur angenähert der Fall; die Spektren sind zwar im allgemeinen einander gleich, können aber doch größere oder kleinere Abweichungen zeigen, so daß also die Konzentration entschiedenen Einfluß übt. Andererseits aber folgt daraus, daß bei der Kennzeichnung und Messung der Absorptionsspektren stets Angaben über die Konzentration und Schicht-

¹⁾ *H. W. Vogel*, Monatsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Berlin aus dem Jahre 1878, S. 427 (Berlin 1879).

²⁾ *J. Formánek* und *E. Grandmougin*, Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege. 2. Aufl. 1. Teil. S. 20 (Berlin 1908. Julius Springer).

können. Große Änderungen der Spektren mit der Temperatur werden im allgemeinen auf Umwandlungen der Molekeln des gelösten Stoffes zurückzuführen sein, was sich äußerlich oft schon dadurch kundgibt, daß Änderungen im Farbenton der Lösungen eintreten, welche bei der Abkühlung langsam oder überhaupt nicht mehr zurückgehen. In den Fällen, wo chemische Änderungen nicht anzunehmen sind, werden die Lösungen bei Temperatursteigerung häufig undurchsichtiger und zeigen eine Verschiebung der Farbe nach der roten Seite des Spektrums, indem die Absorption in der Richtung der längeren Wellen fortschreitet. Doch bedürfen alle diese Verhältnisse noch sehr der Klärung.¹⁾ Jedenfalls aber ergibt sich daraus die Notwendigkeit, daß man die Beobachtungen immer ungefähr bei derselben Temperatur (Zimmertemperatur) ausführe, welche anzugeben ist.

Darstellung der Absorptionsspektren. Die vollkommenste Art wäre diejenige in natürlichen Farben und der relativen Helligkeit ihrer einzelnen Teile, ein Verfahren, wovon man aus naheliegenden Gründen meist absehen wird. Gibt man sie durch eine Zeichnung wieder, so stellt man die Absorptionslinien durch stärker oder schwächer ausgezogene Linien, die Absorptionsbanden je nach ihrer Dunkelheit durch stärker oder schwächer schraffierte Streifen dar; zur Orientierung zeichnet man darunter das Sonnenspektrum mit den *Fraunhoferschen* Linien, genau unter den gleichen Umständen beobachtet, oder eine Skala mit den Wellenlängen, auf welche man die willkürliche Skala des Spektroskops reduziert hat. Die bloße Angabe der Farben genügt durchaus nicht.

Eine graphische Darstellung der Spektren hat *Bunsen* eingeführt. Die einzelnen Absorptionsbanden setzen an einer Stelle des Spektrums mehr oder minder scharf ein, nehmen bis zu einem Maximum der Dunkelheit zu und dann wieder ab. Sie lassen sich also in Form einer Kurve darstellen, deren Abszissen die Länge des Absorptionsstreifens angeben, deren Ordinaten der Stärke der Absorption proportional sind, also durch ihre Höhe die relative Dunkelheit an der betreffenden Stelle versinnlichen. Die letztere wird einfach mittelst des Auges geschätzt. Man erhält so für ein Spektrum je nach der Zahl der Absorptionsbanden einen oder mehrere Kurvenzüge von berg- oder bergzugähnlicher Gestalt, welche uns rasch darüber unterrichten, wie und wo die Absorption oder Auslöschung des Lichts in dem Spektrum statthat und wo die stärksten Absorptionen eintreten. Auch hier muß man dem „Spektrogramm“ eine einfache Darstellung des Sonnenspektrums mit den *Fraunhoferschen* Linien beifügen oder auf der Abszisse die Wellenlängen auftragen.

Soll das Absorptionsspektrum in seiner Abhängigkeit von der Schichtdicke oder Konzentration graphisch dargestellt werden, so zeichnet man die einzelnen Kurven übereinander auf dieselbe Abszissenachse und merkt bei jeder Kurve die entsprechende Konzentration oder Schichtdicke an.

¹⁾ Vgl. *H. Kayser*, Handbuch der Spektroskopie. 3. Bd. (Leipzig 1905. S. Hirzel.) S. 94 ff. — *G. Krüß* und *H. Krüß*, Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse in ihrer Anwendung in der Chemie. (Hamburg und Leipzig 1891. L. Voß.) S. 271 ff. (H. Bremer.)

Eine andere Art der Wiedergabe, welche die allmähliche Änderung des Absorptionsspektrums bei wachsender Konzentration oder Schichtdicke zur Anschauung bringt, rührt von *J. Müller* her. In ein Koordinatennetz trägt man nach abwärts als Ordinaten die Schichtdicken, z. B. in Millimetern, oder die Konzentrationen (1 , $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$ usw.) ein und als Abszissen die Wellenlängen. Man beobachtet nun die Absorptionsspektren bei abnehmender optischer Dicke und trägt die Schattengrenze der einzelnen Streifen auf der zur entsprechenden Ordinate gehörenden Abszisse auf. Genauer ist es, mit *Hartley* die einzelnen Spektren photographisch bei der gleichen Expositionsdauer aufzunehmen, welche man so wählt, daß der Hauptstreifen bei der größten Verdünnung oder geringsten Schichtdicke eben noch zum Vorschein kommt. Man mißt dann auf dem Negativ die Ränder der nicht geschwärzten Teile aus und trägt diese Werte ins Koordinatennetz ein. Verbindet man die gefundenen Punkte durch eine Kurve, so erhält man als Spektrogramm ein Bild des Absorptionsbereichs des betreffenden Stoffs in seiner Abhängigkeit von der Schichtdicke oder der Konzentration, welches außerdem auch die Gestalt des Absorptionsspektrums für die zwischenliegenden Werte unmittelbar ablesen läßt. Bei Absorptionsbanden mit verwaschenen Grenzen, welche schwer zu bestimmen sind, können allerdings ganz scharfe Ergebnisse nicht erwartet werden.

Quantitative Analyse mit Hilfe der Spektralanalyse (Spektrokolorimetrie und Spektrophotometrie). Die Grundlage zur quantitativen Bestimmung des Gehaltes von gefärbten Lösungen vermittelt der Spektralanalyse ist von *K. Vierordt* geschaffen worden. Sie beruht darauf, daß man vor die eine Hälfte des Spaltes vom Spektralapparat die zu untersuchende Lösung bringt und so zwei Spektren übereinander erzeugt, ein normales, der Lichtquelle unmittelbar entstammendes, und ein durch die Absorption der Lösung stellenweise verschieden stark geschwächtes Spektrum. Man vergleicht nun die Lichtintensität eines bestimmten Ortes in beiden Spektren, indem man auf meßbare Art und Weise die Lichtstärke im normalen Spektrum abschwächt, bis sie mit dem betreffenden Absorptionsstreifen des zweiten Spektrums gleiche Helligkeit aufweist. Aus dem gemessenen Verlust, welchen der Lichtstrahl beim Durchgange durch die absorbierende Flüssigkeit erfährt, ermittelt man dann die Konzentration der letzteren auf Grund des Schlusses, daß um so mehr Licht von einer Flüssigkeit absorbiert werden muß, je größer die Menge des absorbierenden Stoffes ist.

Zu dem Ende ist zuvor die Beziehung zwischen der Absorptionsfähigkeit einer Lösung und ihrer Konzentration festzustellen. Geht ein homogenes Lichtbündel durch eine absorbierende Flüssigkeit hindurch, so wird der Lichtverlust um so größer, die Intensität des austretenden Lichtes mithin um so kleiner sein, je länger der Weg ist, den der Strahl in dem absorbierenden Mittel zurückzulegen hat, d. h. je größer die Schichtdicke ist. Wir denken uns die absorbierende Flüssigkeit in eine Reihe hintereinander liegender, gleich dicker, paralleler Schichten zerlegt. Wenn nun ein

Lichtstrahl, dessen Intensität = 1 gesetzt werde, in die erste Schicht eindringt und beim Durchgang durch sie infolge der Absorption auf den n -ten Teil seiner Stärke vermindert wird, so dringt er in die zweite Schicht mit der Intensität $1/n$ ein und verliert dort wieder $1/n$, so daß seine Stärke jetzt nur noch $1/n \cdot 1/n = 1/n^2$ beträgt. Beim Durchgang durch die dritte Schicht wird sie ebenso auf $1/n^3$, beim Durchgang durch die d -te Schicht oder, was das gleiche ist, durch eine Schichtdicke = d auf $1/n^d$ reduziert. Bezeichnen wir die Intensität des austretenden Lichtes mit J , so gilt

$$\text{I. } J = \frac{1}{n^d}.$$

Die durch eine lichtabsorbierende Flüssigkeit hindurchgehende Lichtmenge nimmt also nicht proportional der wachsenden Schichtdicke ab, sondern in geometrischer Progression, wenn die Schichtdicke in arithmetischer Progression steigt. Diese Beziehung gilt nur für homogenes Licht: bei zusammengesetztem Lichte ist die Absorption der einzelnen Farben ungleich, so daß die Abnahme der Gesamtintensität beim Durchgang durch verschieden dicke Schichten nicht gleichmäßig erfolgt.

In derselben Weise, wie die Vermehrung der Schichtdicke bei gleichbleibender Konzentration der Lösung, wirkt bei gleichbleibender Schichtdicke die Erhöhung der Konzentration des absorbierenden Stoffes in der zu untersuchenden Flüssigkeit ¹⁾. Gesetzt, es wird die Intensität eines homogenen Lichtstrahles, welche wieder = 1 sei, beim Durchgang durch eine 1 cm dicke Schicht von der Konzentration = 1 auf den n -ten Teil verringert, so ist, wenn wir die Intensität des austretenden Lichtstrahles mit i bezeichnen,

$$\text{II. } i = 1/n.$$

Bei der doppelten Konzentration wird sie auf $1/n \cdot 1/n = 1/n^2$, bei der dreifachen Konzentration auf $1/n^3$, bei der c -fachen Konzentration auf $1/n^c$ vermindert; wir haben wieder, wenn wir die Intensität des austretenden Lichtstrahles = J setzen,

$$\text{III. } J = \frac{1}{n^c}.$$

Logarithmieren wir diese Gleichung, so ist $\log J = \log 1 - c \log n$, woraus man mit Rücksicht darauf, daß $\log 1 = 0$ ist, durch Auflösen nach c erhält

$$\text{IV. } c = \frac{-\log J}{\log n}.$$

Aus Gleichung II folgt andererseits $n = 1/i$, demnach $\log n = \log 1 - \log i$, woraus

$$\text{V. } \log n = -\log i.$$

¹⁾ Unter Konzentration sei hier die Gewichtsmenge gelösten Stoffes in Grammen verstanden, welche in 1 cm³ Lösung enthalten ist.

Setzt man diesen Wert in Gleichung IV ein, so ergibt sich

$$\text{VI. } c = \frac{-\log J}{-\log i}.$$

Messen wir also die Intensität eines Lichtstrahles von bekannter Stärke nach dem Durchgang durch die Flüssigkeit von der Konzentration 1 und andererseits von der unbekannten Konzentration c , so läßt sich die Konzentration der letzteren nach Formel VI ermitteln.

Man kann dabei statt von einer Lösung mit der Konzentration $= 1$ auch von einer solchen mit der beliebigen, aber bekannten Konzentration c' ausgehen. Ist die Intensität des durch sie hindurchgegangenen Lichtes $= J'$, so gilt wie oben

$$\text{VII. } c' = \frac{-\log J'}{-\log i}.$$

Dividiert man Gleichung VI durch Gleichung VII, so ist

$$\text{VIII. } \frac{c}{c'} = \frac{-\log J}{-\log i} \cdot \frac{-\log i}{-\log J'} = \frac{-\log J}{-\log J'}.$$

$$\text{IX. } c = c' \cdot \frac{-\log J}{-\log J'}.$$

d. h. die Konzentrationen zweier Lösungen desselben Stoffes verhalten sich wie die negativen Logarithmen der Helligkeiten, welche von dem durchgegangenen Lichte ursprünglich gleicher Intensität übrig bleiben, wenn die Schichtdicken gleich sind.

Zur Vereinfachung der Berechnung haben *Bunsen* und *Roscoe* nun einen weiteren Begriff eingeführt, den Extinktionskoeffizienten. Um ein bestimmtes Maß für die Abnahme der Intensität bei verschiedenen Lösungen zu haben, gehen sie von einer Schichtdicke aus, welche die gemessene Intensität des einfallenden Lichtes, die gleich 1 gesetzt wird, gerade auf den zehnten Teil verringert. Je konzentrierter eine Lösung ist, um so kleiner wird die dazu nötige Schichtdicke sein müssen, so daß der reziproke Wert der letzteren ein Maß abgibt für die Absorptionsfähigkeit der Lösung. Diesen reziproken Wert der Schichtdicke d nennen *Bunsen* und *Roscoe* den Extinktionskoeffizienten ϵ . Es ist also dann $\epsilon = 1/d$.

Nun ist früher für die Intensität des austretenden Lichtes bei der Schichtdicke d der Ausdruck der Gleichung I abgeleitet worden: $J = 1/n^d$. Daraus folgt $n^d = 1/J$ oder, weil $J = 1/10$ der anfänglichen Intensität sein soll, $n^d = 10$. Durch Logarithmieren erhält man $d \cdot \log n = 1$ und daraus

$$\log n = 1/d = \epsilon.$$

Diese Gleichung mit Gleichung V verbunden, ergibt

$$\text{X. } \epsilon = -\log i,$$

d. h. der Extinktionskoeffizient ist gleich dem negativen Logarithmus der Helligkeit, welche von dem durch die Lösung gegangenen Lichte noch übrig geblieben ist.

Setzt man demgemäß in Gleichung VIII $-\log J = \varepsilon$, und $-\lg J' = \varepsilon'$, so gilt die Proportion

$$\frac{c}{c'} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon'}$$

oder durch Vertauschen der Mittelglieder

$$\text{XI. } \frac{c}{\varepsilon} = \frac{c'}{\varepsilon'} = \text{const.} = A.$$

Die Konzentration und der Extinktionskoeffizient sind mithin einander proportional und der Quotient aus der Konzentration durch den Extinktionskoeffizienten ist eine Konstante, welche bei derselben Lichtart nur abhängt von der Natur des absorbierenden Stoffes. Diese Konstante wurde von *K. Vierordt* Absorptionsverhältnis (A) genannt.

Hat man die Konstante A durch Untersuchung einer Lösung von bekannter Konzentration oder besser als Mittelwert aus der Untersuchung mehrerer Lösungen von bekannter Konzentration für einen bestimmten Bezirk des Spektrums ermittelt, so läßt sich durch Bestimmung des Extinktionskoeffizienten ε' einer Lösung des Stoffes von unbekannter Konzentration c' die letztere berechnen aus der Gleichung

$$\text{XII. } \frac{c'}{\varepsilon'} = A, \text{ woraus } c' = A \cdot \varepsilon'.$$

Beispiel; *K. Vierordt* untersuchte eine Reihe von Chromalaunlösungen und fand z. B., daß eine Lösung, welche in 1 cm^3 0.07176 g Chromalaun enthielt, in einer Schicht von 1 cm Dicke die Lichtstärke einer Spektralregion zwischen den *Fraunhoferschen* Linien D und E auf 0.050 verringerte, wenn diese vor dem Durchgang durch die Lösung $= 1$ gesetzt wurde. Es ist demnach der Extinktionskoeffizient $\varepsilon = -\log i = -\log 0.05 = -(0.69897 - 2) = 2 - 0.69897 = 1.30103$, so daß man also den Extinktionskoeffizienten erhält, wenn man den Logarithmus des Dezimalbruchs der übrig bleibenden Lichtstärke aufschlägt und die so erhaltene Mantisce des Logarithmus von seiner Kennziffer abzieht.

Das Absorptionsverhältnis ergäbe sich dann zu $A = \frac{c}{\varepsilon} = \frac{0.07176}{1.30103} = 0.05515$. Das Mittel aus vier untersuchten Lösungen war $A = 0.05457$.

Für eine Lösung, deren Konzentration c' bestimmt werden soll, wurde die Lichtstärke des durchgegangenen Lichts zu 0.228 der ursprünglichen gefunden, demnach ist der Extinktionskoeffizient $\varepsilon' = -\log 0.228 = -(0.35793 - 1) = 0.64207$ und die Konzentration $c' = A \cdot \varepsilon' = 0.05457 \cdot 0.64207 = 0.03504$ in 1 cm^3 , oder 3.504 g in 100 cm^3 Lösung. Die wirkliche Konzentration war 3.588 g .

Auch die Zusammensetzung eines aus zwei absorbierenden Bestandteilen bestehenden Gemisches, z. B. der Gehalt des Blutes an Oxyhämoglobin und Hämoglobin, kann auf spektralphotometrischem Wege bestimmt werden, wenn man die Stärke der Lichtabsorption in zwei Bezirken des Spektrums bestimmt, auf welche beide Bestandteile in verschiedenem Grade schwächend wirken. Bedingung ist, daß das Absorptionsverhältnis beider für den betreffenden Bezirk des Spektrums bekannt ist.

Es sei x die unbekannte Konzentration des einen, y diejenige des anderen färbenden Bestandteils. Ferner sei in der einen Spektralregion

das bekannte Absorptionsverhältnis für den Stoff $x = A_1$, für den Stoff $y = A_2$, der gemessene Extinktionskoeffizient des Gemisches $= E$.

In der anderen Spektralregion sei für den Stoff x das Absorptionsverhältnis $= \mathfrak{A}_1$, für den Stoff y das Absorptionsverhältnis $= \mathfrak{A}_2$, der gemessene Extinktionskoeffizient des Gemisches $= \mathfrak{E}$.

Da die Extinktionskoeffizienten der Mischung in beiden Spektralbezirken gleich sind der Summe der Koeffizienten beider Bestandteile und andererseits, wie aus Gleichung XII folgt, der Extinktionskoeffizient jedes Bestandteils gleich ist dem Quotienten aus der Konzentration durch das Absorptionsverhältnis, $\varepsilon = c/A$, so ergibt sich für die Werte E und \mathfrak{E} unter Einsetzung der entsprechenden Buchstaben

$$E = \frac{x}{A_1} + \frac{y}{A_2}$$

$$\mathfrak{E} = \frac{x}{\mathfrak{A}_1} + \frac{y}{\mathfrak{A}_2}$$

Berechnet man aus diesen Gleichungen in bekannter Weise die Unbekannten x und y , so bekommt man

$$x = \frac{(\mathfrak{E}\mathfrak{A}_2 - EA_2) A_1 \mathfrak{A}_1}{A_1 \mathfrak{A}_2 - A_2 \mathfrak{A}_1}$$

$$y = \frac{(EA_1 - \mathfrak{E}\mathfrak{A}_1) A_2 \mathfrak{A}_2}{A_1 \mathfrak{A}_2 - A_2 \mathfrak{A}_1}$$

Beispiel: *K. Vierordt* bestimmte den Gehalt einer Mischung von übermangansaurem und rotem chromsaurem Kalium aus folgenden Beobachtungen.

In dem Spektralbezirk zwischen den *Fraunhoferschen* Linien E und F wurde das Absorptionsverhältnis gefunden für KMnO_4 (x) zu $A_1 = 0.00010455$, für $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (y) zu $A_2 = 0.01404$.

In dem Spektralbezirk zwischen den Linien F und G waren die Werte für KMnO_4 $\mathfrak{A}_1 = 0.0002401$, für $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $\mathfrak{A}_2 = 0.001514$.

Der Extinktionskoeffizient der Mischung war im ersten Falle $E = 0.34679$, im zweiten Falle $\mathfrak{E} = 0.53018$.

Setzt man diese Werte in die Gleichungen für x und y ein, so erhält man für $x = 0.00003179 \text{ mg } \text{KMnO}_4$ im Kubikzentimeter (angewandt 0.00003125 mg), für

$$y = 0.000602 \text{ mg } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ (angewandt } 0.000625 \text{ mg)}$$

oder für 100 cm^3 Lösung den 100fachen Betrag.

Spektrophotometrie. Die Bestimmung der Schwächung, welche das Licht einer Lichtquelle beim Durchgang durch eine farbige Lösung erfährt, geschieht in der Weise, daß man ein Spektrum von dem unveränderten Licht und dicht darunter ein zweites Spektrum von dem durch die Absorption in der Flüssigkeit geschwächten Lichte entwirft, und dann in einem hierfür geeigneten Bezirk beider Spektren das stärkere Licht des unveränderten Spektrums in genau zu messender Weise so weit schwächt, bis es dem schwächeren Licht des Absorptionsspektrums gleich ist. Damit sind die Daten für die Berechnung des Extinktionskoeffizienten der farbigen Lösung gegeben.

Da die zu untersuchende Flüssigkeit in ein Glasgefäß eingefüllt werden muß, so wird ein Lichtverlust durch Reflexion an den Glaswänden entstehen, worunter die Schärfe des Ergebnisses leidet. Um dieses zu vermeiden, untersucht man zwei verschieden dicke Schichten der Flüssigkeit. Man verwendet einen kleinen Glastrog mit planparallelen Wänden, dessen innere Weite zu 11 *mm* gewählt wird. In diesen Trog bringt man ein massives Parallelepiped aus Flintglas, das eine Dicke von 10 *mm* und eine eben geschliffene, obere Fläche besitzt, den „*Schulzschen Körper*“, und füllt dann die zu untersuchende Flüssigkeit ein. Hat der Trog eine Weite von 11 *mm*, der *Schulzsche Körper* eine Dicke von 10 *mm*, so wird das einfallende Licht im unteren Teile der Zelle eine Flüssigkeitsschicht von 1 *mm*, im oberen eine solche von 11 *mm* durchstrahlen, so daß also die bei der früher gegebenen Ableitung der Formel des Extinktionskoeffizienten vorausgesetzte Schichtdicke der zu untersuchenden Flüssigkeit von 1 *cm* vorhanden ist (S. 635).

Die Spektrophotometer zerfallen je nach der Art, wie diese Messung der Lichtschwächung erfolgt, in zwei Gruppen, den *Vierordtschen* Spektralapparat mit Doppelspalt auf der einen Seite, und die Apparate, welche die Lichtschwächung mit Hilfe der bekannten Eigenschaften des polarisierten Lichtstrahls ermitteln, auf der anderen Seite.

1. Die **Doppelspaltmethode** von *K. Vierordt*. *Vierordt* ersetzt den gewöhnlichen Spalt des Spektralapparates durch einen „Doppelspalt“. Die eine Backe ist fest, die andere Backe in zwei Hälften, in eine obere und untere, zerschnitten. von welchen jede für sich mittelst einer mit geteilter Trommel versehenen Mikrometerschraube in genau zu messender Weise verstellt werden kann. Da die Helligkeit eines Spektrums unter sonst gleichen Verhältnissen proportional der Breite des Spaltes ist, so wird man, wenn man beide Hälften des Spaltes gleich weit macht, im Fernrohr des Spektroskops zwei obereinander liegende, gleich helle Spektren der Lichtquelle erhalten. Verengert man die eine, z. B. die obere Spalthälfte mittelst der Mikrometerschraube, so wird, weil das Fernrohr ein *Keplersches* ist, das untere Spektrum lichtschwächer erscheinen. Die Intensitäten beider Spektren verhalten sich dann wie die Spaltbreiten.

Diesem Verfahren muß der Einwand gemacht werden, daß durch Änderung der Spaltbreite nicht bloß die Lichtstärke, sondern auch die Reinheit der einzelnen Teile des Spektrums leidet, weil sich bei breiterem Spalt die einzelnen Farbenbezirke mehr übereinander lagern, als bei engerem Spalt. Korrespondierende Teile beider Spektren zeigen infolgedessen einen etwas verschiedenen Farbenton, welcher einen, wenn auch häufig nur geringen Fehler bei der Messung im Gefolge hat. Der letztere läßt sich heben, wenn man nach *H. Krüß* auch die linke Spaltbacke in zwei Hälften teilt, so daß eine bilaterale Verschiebung jedes gegenüber liegenden Schneidenpaares und damit die Verbreiterung der betreffenden Spalthälfte durch Drehen einer und derselben Mikrometerschraube symmetrisch zur Mittellinie stattfindet.

gewählt, daß sie gerade 100 Skalenteilen gleich ist, und muß man nach Zwischenschalten des Troges mit der Flüssigkeit die untere Mikrometerschraube auf Teilstrich 40 drehen, um in einem bestimmten Teile beider Spektren gleiche Helligkeit zu erhalten, so läßt die absorbierende Lösung nur 40% des eingedrungenen Lichtes hindurch; die Lichtstärke des austretenden Lichtes J ist also $= 0.4$, wenn man, wie in den vorausgehenden Erörterungen gefordert wurde, die Stärke des eintretenden Lichtes $= 1$ setzt. Der negative Logarithmus dieser Zahl ist dann nach Gleichung X (S. 629) der Extinktionskoeffizient ϵ und der Quotient aus dem bekannten Prozentgehalt der Lösung durch den Extinktionskoeffizienten das Absorptionsverhältnis A (siehe S. 630).

Bei dieser Messung ist der Lichtverlust durch die Reflexion am *Schulz*-schen Würfel und die Absorption des Lösungsmittels nicht berücksichtigt. Man schaltet ihn aus, wenn man vorher das Absorptionsgefäß, mit dem reinen Lösungsmittel gefüllt, vor den Spalt bringt, die Trommelteilung der unteren Spalthälfte auf 100 (oder 200) stellt und dann die Weite des oberen Spaltes ändert, bis beide Spektren gleiche Helligkeit besitzen. Die betreffende Stellung des oberen Spaltes wird dann einfach gleich 100 (oder 200) gesetzt. Hierauf füllt man die absorbierende Lösung ein und stellt durch Verengerung des unteren Spaltes auf gleiche Lichtstärke ein.

Die Methode *Vierordts* ist, wie sich aus diesen Erörterungen ergibt, sehr einfach und mit Hilfe jedes Spektralapparates ausführbar, wenn man ihn mit dem Doppelspalt, womöglich in der *Krüß*-schen Form, und der Okularblende versieht.

Zur Beobachtung nehme man, wie schon erwähnt, einen möglichst schmalen Bereich des Spektrums, also eine möglichst geringe Breite des Okularspaltes. Für sehr stark absorbierende Flüssigkeiten, bei deren Untersuchung die Unterschiede in der Breite beider Hälften des Spaltes groß ausfallen würden, bringt *Vierordt* eines oder mehrere Rauchgläser, deren lichtschwächende Kraft vorher für den betreffenden Spektralbezirk bestimmt ist, vor die freie Spalthälfte und vermindert erst dann die Breite der letzteren.

2. Die **Polarisationsphotometer**. Bei einer zweiten Gruppe von Spektrophotometern wird die Lichtschwächung, welche eine farbige Lösung in einzelnen Bezirken des Spektrums erzeugt, auf polarimetrischem Wege bestimmt.

Die Verwendung des *Nicols*-schen Prismas zur Messung von Lichtstärken beruht auf folgenden Tatsachen. Dringt ein polarisierter, also nur in einer Ebene schwingender Lichtstrahl in ein solches Prisma ein, so wird er, wie dies schon früher (S. 583) erläutert wurde, ungeschwächt hindurchgehen, wenn die im Prisma festgelegte Schwingungsebene derjenigen des eintretenden Strahls parallel ist; er wird ausgelöscht werden, wenn seine Schwingungsebene zu der im Prisma festgelegten senkrecht steht. In irgend einer zwischen beiden liegenden Stellung des *Nicols*-schen Prismas findet die Auslöschung nur teilweise statt. Bezeichnet man die Intensität

des bei Parallelstellung der Schwingungsebenen ins Prisma ein- und hindurchtretenden Lichts mit J_0 , die Intensität des Lichtes nach Drehung des Prismas um einen Winkel α mit J , so ändert sich nach *Zöllner* die Intensität proportional dem Quadrate des Cosinus vom Drehungswinkel. Es gilt also:

$$J = J_0 \cos^2 \alpha, \text{ und wenn } J_0 = 1 \text{ gesetzt wird,} \\ J = \cos^2 \alpha.$$

Diese Spektrophotometer haben den Nachteil, daß infolge der Verluste, welche durch die Polarisierung der Strahlen entstehen, die zu erhaltenden Spektren geringere Helligkeit aufweisen.

Das Spektrophotometer von *P. Glan* (1877) wird heute nicht mehr benutzt, sondern nur dasjenige von *Hüfner* und der zuerst von *König* angegebene, von *Martens* und *Grünbaum* vervollkommnete Apparat.

Das Spektrophotometer nach *G. Hüfner*. In diesem 1877 von *Hüfner* beschriebenen, später etwas abgeänderten Apparat (Fig. 566 und 567) wird nur das eine der zu vergleichenden Spektren, und zwar das Vergleichsspektrum, durch polarisiertes, das andere, das Spektrum der absorbierenden Flüssigkeit, durch gewöhnliches Licht erzeugt. Dazu ist vor dem Spalte des Kollimatorrohres eine besondere Vorrichtung angebracht. Von dem in das Instrument aus einer Lichtquelle einfallenden Lichtbündel geht nämlich die untere Hälfte r' (Fig. 567) durch ein kleines *Nicol'sches* Prisma d , worin sie polarisiert wird, während die obere Hälfte r über das Prisma wegläuft. Man erhält damit ein Lichtbündel, dessen oberer Teil aus gewöhnlichem Licht, dessen unterer Teil aus polarisiertem, aber dadurch stark geschwächtem Licht besteht. Diese ungleiche Helligkeit muß aufgehoben werden, wenn man die zwei Lichtstrahlen zur Untersuchung der Absorptionsfähigkeit einer farbigen Lösung verwenden will. Es geschieht dies dadurch, daß in den Weg des oberen, hellen Anteils ein beweglicher Kompensationskeil e aus schwachem Rauchglase eingeschaltet ist, welcher solange verschoben wird, bis der obigen Forderung genügt ist. Da selbstverständlich die einzelnen Farben des Spektrums durch das Rauchglas in verschiedenem Grade verschluckt werden, so stellt man auf gleiche Helligkeit nur in dem Spektralbezirk ein, worin später die Absorption gemessen werden soll, indem man mit Hilfe des im Fernrohr angebrachten *Vierordt'schen* Okularschiebers (S. 633) die übrigen Teile des Spektrums abblendet.

Man bringt nun zwischen die Lichtquelle und das Spektrophotometer den früher (S. 632) beschriebenen Glastrog a, a mit dem *Schulz'schen* Körper b , gefüllt mit der zu untersuchenden Lösung, in solcher Höhe an, daß derjenige Teil r' des Lichtbündels, welcher durch den unteren Teil mit dem *Schulz'schen* Körper geht, durch das oben erwähnte, kleine *Nicol'sche* Prisma d polarisiert wird, während der nur die Lösung c durchstrahlende Teil r des Lichtbündels über das Prisma weg in den Kollimator eindringt, also nicht polarisiert wird. Die Dicke der Flüssigkeitsschicht, die er durchläuft, ist nach den früheren Ausführungen um 1 cm größer als beim unteren Strahl.

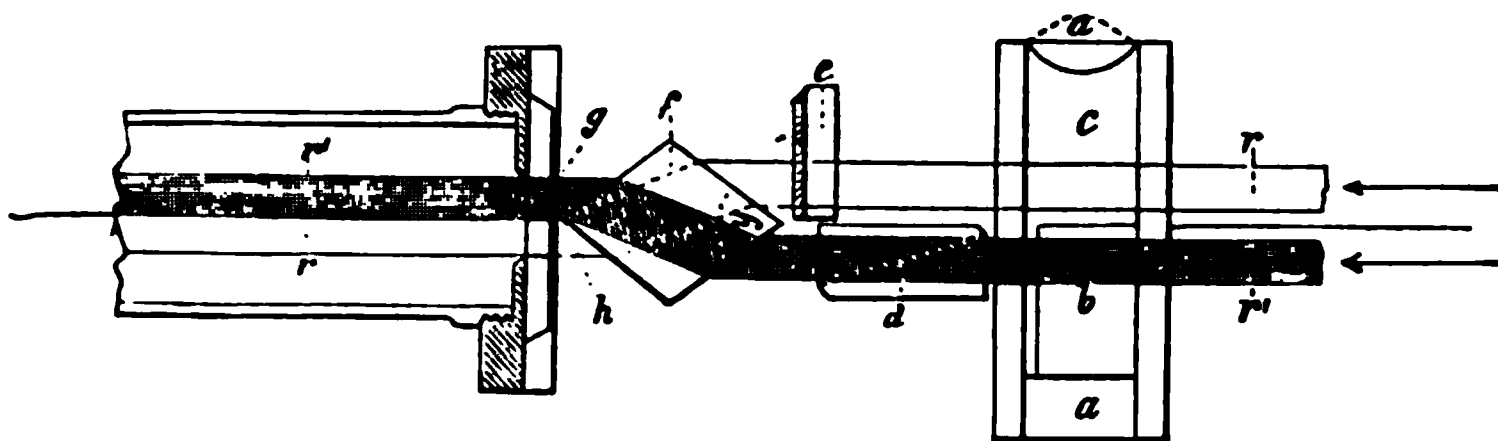


Fig. 567.

Strahlengang im Spektrophotometer von Hüfner.

Behufs scharfer Vergleichung müssen die Spektren, welche die beiden Lichtbündel bei ihrer Zerlegung durch das Prisma des Spektroskops geben, einander dicht anliegen, aber scharf abgegrenzt sein. Dafür dient der „Hüfner-Albrechtsche Rhombus“ f , ein Flintglaskörper von rautenförmigem Querschnitt mit je zwei planparallelen Flächenpaaren. Er befindet sich dicht hinter der oben beschriebenen Polarisiervorrichtung in solcher Lage, daß seine spitzwinklig zulaufenden Kanten wagrecht stehen, die hintere der beiden h fast in der Ebene g des Kollimatorspaltes liegt und ihn gerade halbiert. In diesem Rhombus wird das untere, polarisierte Strahlenbündel nach oben, das obere, gewöhnliche Strahlenbündel nach unten abgelenkt derart, daß sie an der, dem Spalt zugekehrten Kante dicht neben einander austreten, die Kante also die Grenze zwischen ihnen beiden bildet. Sie dringen so unmittelbar in den verstellbaren Spalt des Kollimators ein, durchlaufen diesen und werden dann durch das Prisma des Spektroskops zu zwei Spektren ausgebreitet, welche im Beobachtungsfernrohr genau übereinander stehen. Das letztere enthält, wie erwähnt, einen Vierordtschen Okularspalt, mit dessen Hilfe man einen zum Vergleich geeigneten, kleinen Bezirk in beiden Spektren abgrenzen kann, und ein Nicolsches Prisma als Analysator. Dieses Prisma ist mit dem Fernrohrobjektiv in eine um die Längsachse drehbare Hülse eingefügt, welche durch zwei Hebel gedreht werden kann. Zur Messung des Drehungswinkels α sind beide Hebel mit je einem Nonius versehen, der an einem senkrecht stehenden, geteilten Kreis schleift. Die Kreisteilung besitzt rechts und links einen Nullpunkt und ermöglicht eine Ablesung von 0.1° . Das Gesichtsfeld erscheint am hellsten, wenn die Nullpunkte des Nonius und der Kreisteilung zusammenfallen.¹⁾

Von den beiden im Fernrohr übereinander sichtbaren Spektren besteht das dunklere Absorptionsspektrum aus nicht polarisiertem Licht, das hellere Vergleichsspektrum aus polarisiertem Licht. Betrachtet man beide durch das Fernrohr und dreht dabei das Nicolsche Prisma um seine Achse, so wird das Absorptionsspektrum immer gleich hell bleiben, das Vergleichsspektrum am hellsten sein, wenn die Schwingungsebene des Nicolschen

¹⁾ Der von der Firma A. Krüß in Hamburg gebaute Apparat kostet mit Beobachtungslampe, Absorptionstrog und Stativ für letztern 650 M.

Prismas mit derjenigen des polarisierten Lichtstrahls zusammenfällt, und ausgelöscht werden, wenn beide Schwingungsebenen zueinander senkrecht stehen. Es muß also eine Zwischenstellung des analysierenden *Nicolschen* Prismas geben, in welcher beide Spektren gleich hell erscheinen. Ist J_0 die Intensität des Lichtes, welches durch das *Nicolsche* Prisma bei Parallelstellung der Schwingungsebenen des Lichtstrahles und des Prismas hindurchgegangen ist, J die Intensität des nicht polarisierten Lichtes, auf eine bestimmte Stelle der beiden Spektren bezogen, und ist eine Drehung des *Nicolschen* Prismas um den Winkel α notwendig, um in beiden Spektralbezirken gleiche Helligkeit zu bekommen, so gilt, wie S. 635 gezeigt, für eine 1 cm dicke Schicht der absorbierenden Flüssigkeit $J = J_0 \cdot \cos^2 \alpha$, und wenn $J_0 = 1$ gesetzt wird,

$$J = \cos^2 \alpha.$$

Der Extinktionskoeffizient ist nach S. 629 gleich dem negativen Logarithmus dieses Wertes: $\epsilon = -\log J = -2 \cdot \log \cos \alpha$.

Fand z. B. *Hüfner* bei der Untersuchung einer Lösung von Blutfarbstoff den Winkel, um den das *Nicolsche* Prisma aus seiner Nullstellung gedreht werden mußte, damit gleiche Helligkeit in beiden Spektralbezirken vorhanden war, zu $64.36^\circ = 64^\circ 21.5'$, so ist der Extinktionskoeffizient $= -2 \cdot \log \cos 64^\circ 21.5' = -(0.2724570 - 1) = 0.72754$.

Spektrophotometer von *A. König* und *F. F. Martens* (Fig. 568). Die beiden zur Untersuchung dienenden Spektren werden hier in der Weise erzeugt, daß der wagrechte Spalt durch Blenden in zwei bilateral verstellbare Hälften geteilt ist, welche mithin nebeneinander stehen. Vor ihm wird der 21 mm innere Länge besitzende Trog mit dem *Schulzschen* Körper, gefüllt mit der zu prüfenden Flüssigkeit, derart aufgestellt, daß vor die eine, z. B. die rechte Spalthälfte der den *Schulzschen* Körper enthaltende Teil, vor die andere, z. B. die linke Spalthälfte der nur von der Flüssigkeit erfüllte Teil des Troges zu stehen kommt. Die innere Länge des Troges ist 21 mm, des Glaskörpers 20 mm; infolgedessen tritt das von der Lichtquelle kommende Licht in die rechte Spalthälfte fast ungeschwächt ein, da es nur eine 1 mm dicke Flüssigkeitsschicht durchläuft, in die linke Spalthälfte hingegen, nachdem es die um 20 mm dickere Flüssigkeitsschicht durchstrahlt hat und durch die Absorption in ihr geschwächt ist. Die beiden miteinander zu vergleichenden Strahlenbündel gelangen in den Kollimator *K*, um dort durch eine achromatische Sammellinse, in deren Brennpunkt der Spalt liegt, parallel gemacht zu werden und dann in das Flintglasprisma des Spektroskops, worin sie spektral zerlegt werden. Die brechende Kante dieses Prismas steht hier nicht, wie gewöhnlich, lotrecht, sondern wagrecht, so daß die durchgehenden Strahlen nicht, wie sonst, seitlich, sondern nach oben abgelenkt und in das schräg nach oben gerichtete Beobachtungsrohr gerichtet werden.¹⁾ Dieses enthält

¹⁾ Diese Art der Anordnung bietet den Vorteil, daß der ganze Apparat viel handlicher und für die Untersuchung bequemer wird, weil man ins Beobachtungsrohr schräg nach unten schaut.

zwei keilförmigen, rechtwinkligen Prismen, welche so miteinander verkittet sind, daß sie ein einziges dachförmiges Prisma bilden, dessen schiefe Flächen gegen das *Wollastonsche* Prisma gerichtet sind; die Kante, in der beide Prismen zusammenstoßen, steht vertikal und senkrecht zur Rohrachse. In diesem Zwillingsprisma werden die vier Strahlenbündel, aber ohne Änderung ihrer Schwingungsrichtung, noch einmal in je zwei Strahlenbündel zerlegt, so daß im ganzen acht Strahlenbündel, vier lotrecht und vier wagrecht schwingende, vorhanden sind, welche acht Spektren erzeugen. Von diesen Strahlenbündeln werden die zwei zentral liegenden, entgegengesetzt schwingenden Bündel, von denen der eine infolge der besonderen Konstruktion der brechenden Mittel von der rechten Spalthälfte kommt und durch die links liegende Hälfte des Zwillingsprismas gegangen ist, der andere von der linken Spalthälfte her eintritt und die rechte Hälfte des Zwillingsprismas passiert hat, durch Einfügung eines Okularspaltes herausgeschnitten. Ein von dieser Stelle aus gegen das Zwillingsprisma blickendes Auge wird infolgedessen die rechte und linke Hälfte des Gesichtsfeldes durch Licht von verschiedener Schwingungsrichtung erhellt, und zwar, weil dieses Licht je von einer Spalthälfte stammt, also ungleich dicke Flüssigkeitsschichten durchlaufen hat, verschieden hell sehen. Schaltet man zwischen den Okularspalt und das Auge ein *Nicolsches* Prisma ein, so erscheint bei einer bestimmten Stellung dieses die eine Hälfte des Gesichtsfeldes, bei einer Drehung um 90° die andere dunkel; bei einer zwischen beiden liegenden Stellung, welche an einem Teilkreis abzulesen ist, werden beide Hälften gleich hell erscheinen; ihre Trennungslinie wird verschwinden. Aus dem abgelesenen Drehungswinkel α , den man von der Stellung des Nicols aus zählt, bei welcher die rechte Hälfte dunkel erscheint, läßt sich dann das Schwächungsverhältnis berechnen nach der Formel $J/J_0 = \operatorname{tg}^2 \alpha$, und wenn $J_0 = 1$ gesetzt wird, $J = \operatorname{tg}^2 \alpha$.

Der Extinktionskoeffizient ist gleich dem negativen Logarithmus dieses Werts, wenn bei der Schichtdicke $= 1\text{ cm}$, und gleich dem halben Wert des Logarithmus, wenn bei der Schichtdicke $= 2\text{ cm}$ beobachtet wurde.

Um die Messungen mit Licht von verschiedener Wellenlänge ausführen zu können, ist das Beobachtungsrohr um eine wagrechte Achse drehbar; die Einstellung auf die verschiedenen Spektralbezirke geschieht mit Hilfe einer unter dem Fernrohre angebrachten Mikrometerschraube *M*. Die Handhabung des Instrumentes und die Ablesung ist infolge der besonderen Konstruktion sehr bequem.

Eine weitere Verbesserung hat die Beleuchtungsvorrichtung durch *F. F. Martens* erfahren. Eine größere Lichtquelle kann in ihren einzelnen Teilen leicht Änderungen der Helligkeit zeigen, wodurch natürlich die Einstellung beider Hälften des Gesichtsfeldes auf gleiche Helligkeit, die jeder Messung einer Absorption vorangehen muß, und die Messung der letzteren selbst in Mitleidenschaft gezogen wird. Es ist daher nötig, denselben Bezirk der Lichtquelle zur Beleuchtung beider Spalthälften zu verwenden. Dies geschieht durch Einschalten eines Beleuchtungsspalt und einer Kombination

eine zweite Messung vorzunehmen. Der nach der Gleichung auf S. 640 gefundene Wert des Extinktionskoeffizienten ist auf 1 *cm* Schichtlänge zu reduzieren, d. h. durch die Rohrlänge, in Zentimetern ausgedrückt, zu teilen.¹⁾

Für stark absorbierende Flüssigkeiten, wie Blutlösungen, ist von der Firma Franz Schmidt & Haensch eine kleinere Beleuchtungsvorrichtung konstruiert worden, welche Schichtdicken bis zu einigen Zentimetern Dicke zu untersuchen gestattet. Man bringt dann die absorbierende Flüssigkeit in einen Trog mit *Schulzschem* Glaskörper, der einmal vor die eine, dann vor die andere Hälfte des Photometerspaltes gelegt wird.²⁾

Bei Anwendung von weißem Licht treten in all den Fällen, wo die Absorptionskurve rasch ansteigt oder stark gekrümmt ist, Schwierigkeiten auf, wenn man auf gleiche Helligkeit einzustellen sucht; desgleichen ist der Wert des Extinktionskoeffizienten abhängig von der Spaltbreite. Sie fallen weg, wenn man zur Beleuchtung des Photometers homogenes einfarbiges Licht benutzt (vgl. S. 567).

Das Instrument von *König* mit den Verbesserungen von *Martens* und *Grünbaum*, welches, wie das erstgenannte, von der Firma Franz Schmidt & Haensch gebaut wird, nimmt heute unter den Spektrophotometern für Untersuchung der Absorption wohl den ersten Platz ein.

II. Kolorimetrie.

Wie schon im vorigen Kapitel gezeigt wurde, ist die Fähigkeit gefärbter Stoffe, bestimmte Teile des weißen Lichtes zu absorbieren, abhängig von ihrer Natur und andererseits von der Konzentration und Schichtdicke der zur Untersuchung kommenden Lösung.

Nach dem Gesetze von *Beer* (S. 624) ist die Lichtabsorption einer farbigen Lösung proportional dem Gehalte an absorbierendem Stoff, d. h. dem Gehalt an lichtabsorbierenden Molekeln. Es wird also die Lichtabsorption und damit die Färbung einer Flüssigkeit um so stärker sein, je größer ihre Konzentration ist; beide sind einander direkt proportional. Bezeichnet man das Lichtabsorptionsvermögen zweier Lösungen mit a und a' , die zugehörigen Konzentrationen mit c und c' , so gilt demgemäß die Proportion

$$\text{I. } a : a' = c : c'.$$

Lösungen, welche gleich stark gefärbt sind, müssen mithin gleichviel färbenden Stoff enthalten.

Andererseits wird in zwei Lösungen desselben Stoffes, welche gleich stark gefärbt sind, aber verschiedene Schichtendicke (Flüssigkeitshöhe) haben, das Absorptionsvermögen um so größer sein, je kleiner die Schichtdicke ist, welche nötig ist, dieselbe Färbung zu erzeugen. Das Absorptionsvermögen ist also umgekehrt proportional der Schichtdicke. Bezeichnet

¹⁾ Preis der großen Beleuchtungsvorrichtung 180 M., des Röhrenpaars je nach der Länge (2 bis 25 *cm*) 23 bis 30 M., der in die 2 *cm*-Röhre einzuschiebenden zwei Glaszylinder von 1.0 und 1.9 *cm* Länge 20 M.

²⁾ Preis der kleinen Beleuchtungsvorrichtung samt Trog und *Schulzschem* Körper 60 M.

Ältere Methoden. Wie bereits vorhin erwähnt wurde, müssen zwei Lösungen eines färbenden Stoffes, welche bei gleicher Schichtdicke (Flüssigkeitshöhe) gleiche Färbung aufweisen, gleichviel gelöste Substanz enthalten. Soll also der Gehalt einer Lösung bestimmt werden, so stellt man sich eine Anzahl Lösungen des Stoffes von bekanntem Gehalte behufs Vergleichung her. Man löst eine abgewogene Menge des letzteren zu einem bestimmten Volumen und gibt von dieser Lösung in eine Anzahl graduierter, gleich hoher und weiter Röhren oder Zylinder von gleicher Wandstärke etwa 1 cm^3 , 2 cm^3 usf., füllt mit Wasser z. B. auf 100 cm^3 auf und rührt um. Diese Lösungen vergleicht man nun mit der zu prüfenden Lösung, von der man 100 cm^3 in einen ebensolchen Zylinder eingefüllt hat, indem man bei gleicher Beleuchtung von oben schräg durch die ganzen Flüssigkeitsschichten in den jeweils nebeneinander gestellten Zylindern ¹⁾ gegen ein untergelegtes weißes Stück Papier schaut. Liegt die Färbung der Probe zwischen zweien der Vergleichslösungen, so stellt man sich eine Reihe Zwischenlösungen her, bis man schließlich eine Lösung findet, deren Farbenton mit demjenigen der unbekannten Lösung übereinstimmt. Der Gehalt beider an dem färbenden Bestandteil ist dann derselbe. Das Verfahren ist dadurch, daß man eine mehr oder minder große Anzahl von Vergleichslösungen herstellen muß, umständlich und zeitraubend.

Einfacher sind die Methoden, welche sich auf den vorhin abgeleiteten Satz stützen: Bei zwei verschieden konzentrierten Lösungen, welche gleich stark gefärbt erscheinen, sind die Konzentrationen umgekehrt proportional den Flüssigkeitshöhen. Hierbei ist nur eine Vergleichslösung notwendig.

Man stellt eine Vergleichsflüssigkeit her durch Lösen einer genau abgewogenen Menge des Stoffes in dem betreffenden Lösungsmittel zu einem bestimmten Volum, füllt gleiche Volume dieser und der Lösung von unbekanntem Gehalte in zwei gleich weite und gleich graduierte Zylinder und verdünnt dann die stärker gefärbte Lösung so weit, bis beide Lösungen, in der oben angegebenen Weise betrachtet, genau gleiche Färbung aufweisen. Aus dem bekannten Gehalt der Vergleichslösung und den Flüssigkeitshöhen läßt sich dann der Gehalt der anderen Lösung nach der oben gegebenen Formel berechnen. Auf diese Weise wird z. B. nach *V. Eggertz* der gebundene Kohlenstoff im Eisen ermittelt, der die Eigenschaft hat, sich in Salpetersäure mit dunkelbrauner Farbe zu lösen; die Vergleichsflüssigkeit wird aus einer abgewogenen Menge Stahl mit bekanntem Kohlenstoffgehalt hergestellt. Das gleiche Prinzip liegt der Bestimmung des Blutfarbstoffs im Blute nach *F. Hoppe-Seyler* zugrunde, wobei die Vergleichsflüssigkeit durch Lösen einer abgewogenen Menge kristallisierten Oxyhämoglobins in kohlenoxydhaltigem Wasser bereitet wird.²⁾

¹⁾ Man stelle die Vergleichslösung abwechselnd rechts und links von der zu prüfenden Lösung.

²⁾ In solchen Fällen, wo die Herstellung einer Vergleichslösung mit Schwierigkeiten verknüpft ist, kann man sich für angenäherte Bestimmungen auch eine Skala verschieden abgetönter Papiere der betreffenden Farbe anfertigen, welche man durch Vergleich mit Lösungen von bekanntem Gehalt eicht. Sie müssen natürlich vor Licht geschützt aufbewahrt werden.

Ein anderes Verfahren hat 1876 *O. Hehner* vorgeschlagen, indem er die zu prüfende Lösung und die Vergleichslösung in zwei gleich weite und gleich graduierte Zylinder mit Abflußhahn am Boden bis zur selben Höhe einfüllt (Fig. 570) und die dunkler gefärbte Flüssigkeit abzapft, bis in beiden Zylindern gleiche Färbung beim schrägen Durchsehen von oben vorhanden ist. Um nicht gegebenenfalls zu ungleiche Flüssigkeitshöhen miteinander vergleichen zu müssen, ist es gut, die Vergleichslösung von solcher Konzentration zu bereiten, daß ihre Färbung nicht zu stark von derjenigen der anderen Lösung abweicht.

Kolorimeter. Die bisher betrachteten Arten der Vergleichung leiden an dem großen Uebelstande, daß man die beiden Lösungen nacheinander betrachten muß, wodurch man kleine Unterschiede im Farbenton leicht übersieht. Eine genaue Vergleichung ist erst dann möglich, wenn die beiden Objekte gleichzeitig und unmittelbar nebeneinander beobachtet werden können. Dies wird dadurch erreicht, daß man die Lichtstrahlen, welche durch beide Lösungen hindurchgegangen sind, durch Reflexion an Spiegeln oder in Prismen nebeneinander in das Gesichtsfeld einer Lupe bringt. Die hierzu dienenden Instrumente heißen Kolorimeter.

Fig. 570.

Das Kolorimeter von *C. H. Wolff* (1880). Es besteht (Fig. 571 und 572) aus zwei der eben genannten graduierten Zylinder *A* und *B* mit Abflußhahn am Boden. Sie müssen genau gleiche lichte Weite und dabei einen ziemlich großen Durchmesser haben, damit der Flüssigkeitsmeniskus nicht stört. Als Boden ist eine planparallele Glasplatte mit Hilfe einer Messingfassung angesetzt. Die Kalibrierung beginnt vom Boden aus und muß an beiden Zylindern genau in derselben Weise durchgeführt sein, so daß gleiche Teilstriche auch in gleichem Abstand vom Boden sich befinden. Sie werden nebeneinander auf einen Messingtisch mit zwei Löchern gestellt, worunter sich ein verstellbarer, breiter Spiegel *C* befindet; er reflektiert das auftreffende, natürliche oder künstliche Licht (Auerlicht), in die Zylinder, welche die beiden Lösungen, die zu untersuchende und die Vergleichsflüssigkeit, aufnehmen sollen. Senkrecht über jedem Zylinder befindet sich, in die Metallfassung eingelassen, ein unter einem Winkel von 45° nach außen geneigter Spiegel. Die aus beiden Flüssigkeiten kommenden Strahlen werden durch diese Spiegel auf ein mittleres Spiegelpaar reflektiert, zwei unter einem rechten Winkel gegeneinander gestellte Spiegel, welche die Lichtstrahlen schließlich nach oben in die Lupe *E* werfen. Das Gesichtsfeld der letzteren ist also in beiden Hälften durch Strahlen beleuchtet, welche durch die entsprechenden Flüssigkeitssäulen gegangen sind; der Rand der unter 90° zusammengesetzten, mittleren Spiegel erscheint als scharfe Trennungslinie zwischen beiden. Statt der zwei Paar Spiegel können auch in den Apparat zwei Reflexionsprismen *D* eingesetzt werden, an deren Wänden dann die zweimalige Reflexion stattfindet.

Die beiden Hälften des Gesichtsfeldes der Lupe müssen vor dem Einfüllen der Lösungen genau auf gleiche Helligkeit durch Verstellen des Spiegels oder nötigenfalls Verschieben des ganzen Instruments eingestellt werden. Hierauf füllt man die zu untersuchende und die aus einer abgewogenen Menge des färbenden Stoffs hergestellte Vergleichslösung, welche man am besten etwas schwächer konzentriert (gefärbt) bereitet, in beide

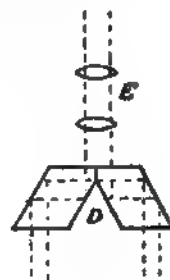


Fig. 571.

Kolorimeter nach Wolff

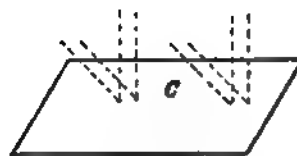


Fig. 572.

Gang der Strahlen im Kolorimeter nach Wolff.

Die zu untersuchende farbige Lösung und die mit Hilfe einer genau abgewogenen Menge des betreffenden Stoffes hergestellte Vergleichslösung, welche etwas schwächer gefärbt sein soll, werden in die beiden, aus dem Gestell herauszunehmenden Zylinder bis zur gleichen Höhe eingefüllt. Schaut man nach Wiedereinsetzen der Zylinder durch die Lupe, so erscheinen die zwei Hälften des Gesichtsfeldes ungleich hell, worauf man die stärker gefärbte Lösung ablaufen läßt, bis beide Hälften gleiche Helligkeit besitzen. Das vor den Zylindern angebrachte Schutzblech dient zur Abhaltung falschen Lichtes.

Zylinder bis zum selben Teilstrich (etwa 100) ein. Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß beide ganz klar sein und wenigstens annähernd dieselbe Temperatur besitzen müssen. Die beiden Hälften des Gesichtsfeldes werden nun ungleich hell erscheinen. Man läßt die konzentriertere Lösung so lange ablaufen, bis wieder gleiche Helligkeit vorhanden ist. Mißt man jetzt die beiden Flüssigkeitshöhen, so läßt sich, da der Gehalt der Vergleichslösung an färbendem Stoff bekannt ist, der unbekannte Gehalt der anderen

welches durch die erste Flüssigkeitssäule gegangen ist; durch den mittleren, durchsichtigen Teil des Spiegels erhält es dagegen Licht, welches vom hinteren Spiegel kommt, mithin die zweite Flüssigkeitssäule durchsetzt hat. Es sieht also im Okular einen von Strahlen aus der zweiten Flüssigkeit erleuchteten Kreis, welcher sich von dem, durch die Strahlen aus der

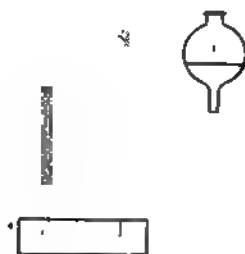


Fig. 573.

Fig. 574.

Kolorimeter nach Donnan-Köhler

Gang der Strahlen im Kolorimeter nach Donnan.

Die beiden Glaszylinder *b* und *b'* stehen auf einem Tischchen über zwei Löchern, durch welche Licht von den verstellbaren, aus Matt- oder Milchglas bestehenden Beleuchtungsspiegeln *e* fällt. Sie werden durch die federnden Bügel *d* festgehalten und können durch Drehen des Tischchens miteinander vertauscht werden.¹⁾ Zu diesem Zwecke ist das Tischchen mit dem, um das Stativ drehbaren Mittelrohr fest verbunden, welches durch Drehen der Schraube *a'* gelöst oder festgemacht werden kann. Die Triebsschraube *a*, welche auf eine Zahnstange wirkt, dient dazu, das Tischchen mit den Zylindern beim Drehen zu senken und dann wieder in die optische Einrichtung bei *g* lichtdicht einzuschieben. Die Zylinder tragen am unteren Ende zwei Stützen *i* und *k*, von denen der eine durch einen kurzen Gummischlauch mit Quetschhahn geschlossen, der andere durch einen längeren, einen Quetschhahn tragenden Gummischlauch mit dem Niveaugefäß *l* verbunden wird, das am Gestell *m* verschoben werden kann. Die Zylinder sind ferner von einer Schutzhülle umschlossen; an ihr können durch Drehen des Ringes *c* zwei einander gegenüberliegende, senkrechte Schlitzte zur Deckung gebracht werden, wobei zugleich die bis 170 mm gehende Teilung auf den Zylindern sichtbar wird. In den oberen, mit einem Deckel verschlossenen Kasten sind hintereinander die beiden Spiegel *f, f* eingesetzt, welche mittelst Schrauben gestellt werden können und das durch die Zylinder gegangene Licht ins Beobachtungsrohr *h* reflektieren. Die Beschickung der beiden Zylinder geschieht wie beim Wolffschen Kolorimeter, das Ablassen der stärker gefärbten Lösung durch Senken des Niveaugefäßes *l*. Man stellt auf gleiche Helligkeit des Gesichtsfeldes ein, schließt den über den Gummischlauch gezogenen Quetschhahn und liest ab. Dann vertauscht man beide Zylinder durch Drehen des Tischchens, läßt den vorderen nochmals etwas ab, bis wieder Gleichheit des Gesichtsfeldes vorhanden ist, liest ab und nimmt das Mittel aus beiden Werten.

¹⁾ Dadurch ist es möglich, Beobachtungsfehler und Ungleichheiten der optischen Einrichtung auszuschalten.

ersten Flüssigkeit erleuchteten Grund abhebt. Beide Teile werden verschieden hell sein. Man läßt nun die dunklere Lösung ablaufen, bis beide Teile gleich hell erscheinen und die Grenze verschwindet. Da die aus dem hinteren Gefäße kommenden Lichtstrahlen infolge des längeren Weges und der Reflexion bei dem Durchgange durch den vorderen Spiegel einen Lichtverlust erleiden, so ist eine empirische Korrektion einzusetzen. Sind beide Gefäße zum Ablassen eingerichtet, so füllt man sie mit derselben Lösung bis zum Teilstrich 100 und zapft aus dem vorderen Zylinder soviel ab, bis gleiche Helligkeit vorhanden ist. Die dann bleibende Flüssigkeitshöhe ist der Flüssigkeitshöhe 100 im hinteren Zylinder gleichzusetzen. Die Art der Berechnung ist die frühere. Bei dem abgebildeten Kolorimeter von *Donnan*¹⁾ mit vertauschbaren Zylindern, von denen nur einer abgelassen werden kann, füllt man den vorderen Zylinder *b* mit der Vergleichslösung, den hinteren Zylinder *b'* mit der zu untersuchenden, etwas dunkler gefärbten, konzentrierteren Lösung und läßt hierauf durch Senken des Niveaugefäßes letztere abfließen, bis das ganze Gesichtsfeld des Beobachtungsrohres gleichförmig hell ist. Da aber das Licht, das aus *b'* kommt, durch die Reflexion am vorderen Spiegel geschwächt wird, so erscheint das gesamte Gesichtsfeld bereits gleich hell, wenn die Flüssigkeit im hinteren Zylinder noch zu hoch steht. Man liest ab und vertauscht dann die beiden Zylinder durch Drehen des Tischchens, auf dem sie stehen. Schaut man nun ins Beobachtungsrohr, so wird diejenige Fläche des Gesichtsfeldes, welche durch Licht aus dem jetzt vorderen, die Probeflüssigkeit enthaltenden Zylinder erleuchtet wird, dunkler erscheinen als der zentrale, durch Licht aus der hinteren Vergleichsflüssigkeit beleuchtete Teil. Man läßt die vordere Flüssigkeit abermals durch Senken des Niveaugefäßes ab, bis völlige Gleichheit des gesamten Gesichtsfeldes vorhanden ist. Da aber jetzt der durch die hinten stehende Vergleichsflüssigkeit gegangene Lichtstrahl geschwächt ist, so wird man aus dem vorderen Zylinder zu viel Flüssigkeit ablassen müssen, damit gleiche Helligkeit beider Teile des Gesichtsfeldes vorhanden ist. Man liest wieder ab und legt das Mittel aus beiden Ablesungen der Rechnung zugrunde.

Tauchkolorimeter mit *Lummer-Brodhunschem* Würfel von *Fritz Köhler* (Fig. 575 und 576). Bei diesem Kolorimeter, bei dem die Verwendung des *Lummer-Brodhunschen* Würfels für die Einstellung auf gleiche Helligkeit eine andere Anordnung der einzelnen Teile erfordert, befindet sich die zu untersuchende Flüssigkeit im Troge *f*, während für die Vergleichsflüssigkeit das *Duboscqsche* Prinzip der Tauchröhre gewählt wurde. In das Gefäß *e* taucht eine Röhre *d* ein, welche unten durch eine planparallele Glasplatte verschlossen ist und mittelst einer, auf eine Zahnstange wirkenden Triebsschraube längs einer Teilung gehoben oder gesenkt werden kann. Gefäß und Tauchröhre werden mit der Vergleichsflüssigkeit gefüllt.

¹⁾ Preis des in der beschriebenen Form vom Universitätsmechaniker *Fritz Köhler* in Leipzig gebauten Apparates (D. R.-G.-M.) 145 M., des Stativs 15 M.

deren Höhe durch Emporschieben der Tauchröhre bis auf 60 mm Schichtdicke zu verändern ist. Das von dem Milchglasprisma *a* am Fuße des Apparates reflektierte Tages- oder Lampenlicht wird einerseits durch die Vergleichsflüssigkeit, andererseits mittelst des Reflexionsprismas *g* durch die zu untersuchende Flüssigkeit geleitet. Beide Strahlenbündel fallen auf verschiedene Seiten des *Lummer-Brodhunschen* Würfels *c*. Dieser Würfel besteht aus zwei rechtwinkligen Glasprismen, deren Hypotenusenflächen nur im zentralen Teil durch Kanadabalsam verkittet, rings um diese herum aber durch eine dünne Luftschicht getrennt sind. Gelangt nun das von *f*

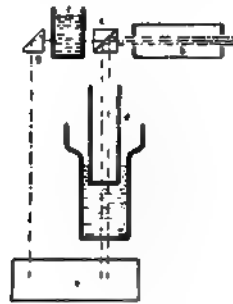


Fig. 575.

Tauchkolorimeter mit *Lummer-Brodhunschem*
Würfel von *Fritz Köhler*

Fig. 576.

Strahlengang in dem nebenstehenden
Tauchkolorimeter.

Die Vergleichsflüssigkeit befindet sich in dem Gefäße *e* und Zylinder *d*; ihre Höhe kann durch Verschieben des letzteren mittelst einer Triebsschraube, welche in eine Zahnstange eingreift, verändert und auf dem am Stativ angebrachten Maßstabe abgelesen werden. Die zu untersuchende Lösung wird in den Trog *f* gefüllt. Der Spiegel *a* wirft das Licht unmittelbar in die Flüssigkeit in *c, d* und mittelst des Reflexionsprismas *g* in den Trog. Im Fernrohr *b* erscheint dann der mittlere Teil des Gesichtsfeldes durch Strahlen erleuchtet, die vom Troge *f* kommen, die Umgebung durch Strahlen, welche die Vergleichsflüssigkeit in *c, d* durchlaufen haben. Durch Veränderung der Höhe letzterer stellt man dann auf gleiche Helligkeit des Gesichtsfeldes ein.

kommende Strahlenbündel, welches das obere Prisma durchstrahlt, an die Grenzschicht beider Prismen, so geht derjenige Teil, der auf die zentrale Balsamschicht trifft, geradlinig durch diese hindurch und gelangt im mittleren Teil des Gesichtsfeldes der Lupe *b* zur Beobachtung, während die Strahlen, welche den aus Luft bestehenden Teil der Grenzschicht treffen, nach oben reflektiert und vernichtet werden. In ähnlicher Weise wird von dem aus *d* kommenden und durch die untere Fläche des Würfels eintretenden Strahlenbündel der die zentrale Balsamschicht treffende Teil geradlinig nach oben weitergehen und vernichtet werden, während der auf die umgebende Luft-

daß man an Stelle der letzteren eine Anzahl aufeinander zu legender, schwach in der betreffenden Farbe angefärbter Glasscheiben anwendet, welche man vorher numeriert, und, indem man sie nach und nach aufeinanderlegt, durch Vergleich mit Lösungen von bekanntem Gehalte eicht. Auf einem ähnlichen Prinzip beruht das Hämometer von *E. v. Fleischl* zur quantitativen Bestimmung des Oxyhämoglobins (1885); hierbei wird unter dem einen Flüssigkeitsbehälter, der mit destilliertem Wasser gefüllt ist, ein langer Keil aus Rubinglas verschoben, bis die Färbung mit derjenigen des verdünnten Blutes, das sich im anderen Flüssigkeitsbehälter befindet, übereinstimmt und der Gehalt an Oxyhämoglobin an einer Skala unmittelbar abgelesen. Die Zuverlässigkeit der auf beiderlei Art erhaltenen Ergebnisse wird selbstverständlich davon abhängen, daß das verwandte Glas bei einer bestimmten Dicke und die Lösung des zu bestimmenden Stoffes bei einer bestimmten Konzentration einander in dem Farbenton völlig gleich sind, was indessen niemals genau zutreffen wird.

Das Polarisationskolorimeter von *G. und H. Krüß*. Auf einem ganz anderen Grundgedanken, wie die bisherigen Instrumente, wo auf gleiche Helligkeit durch Änderung der Flüssigkeitshöhen eingestellt wurde, beruht das *Krüßsche* Kolorimeter, welches bei ungeänderten Flüssigkeitshöhen den Unterschied in der Helligkeit beider Flüssigkeiten auf polarimetrischem Wege ausgleicht.

Das Instrument (Fig. 577 und 578) sieht äußerlich dem *Wolffschen* Kolorimeter sehr ähnlich und zeigt auch die beiden graduierten Zylinder *A* und *B* mit einem Hahn in der Nähe des Bodens. Beide stehen auf einem Tischchen über zwei Löchern, durch die von unten her das von einer matten Glasscheibe *C* reflektierte Licht fällt. Ein Spiegel aus gewöhnlichem Glase darf nicht angewandt werden, weil durch die Spiegelung bereits Polarisation eintreten würde. Die weitere Aufgabe besteht nun darin, das durch die beiden gleich hohen Flüssigkeitssäulen hindurchstrahlende Licht in polarisiertes zu verwandeln, in einem Fall den ordentlichen, im anderen Fall den außerordentlichen polarisierten Strahl abzublenken, die beiden übrig bleibenden, entgegengesetzt polarisierten Strahlen nebeneinander zu bringen und der Analyse durch ein *Nicolsches* Prisma zu unterwerfen.

Dieses Ziel wird in folgender Weise erreicht. Über der einen Flüssigkeitssäule in *A* befindet sich ein würfelförmiges Prisma *D* nach *Glan*, ein nach dem bekannten Prinzip des *Nicolschen* Prismas angefertigtes Kalkspatprisma, bei dem aus praktischen Gründen die diagonalen Trennungsflächen *cd* nicht, wie beim *Nicolschen* Prisma, durch eine Schicht von Kanadabalsam, sondern durch eine dünne Luftschicht getrennt sind. In dieses Prisma tritt durch eine darunter befindliche Blende *n* von dem Lichte, das aus der Flüssigkeit in *A* kommt, bloß ein schmales Lichtbündel ein und wird im Prisma in zwei senkrecht zueinander schwingende, polarisierte Strahlen, einen ordentlichen und einen außerordentlichen Strahl, zerlegt. Von ihnen wird der ordentliche Strahl an der Trennungsschicht beider Prismenhälften

dringt und in diesem an der diagonalen Trennungsfläche cd nach oben reflektiert wird. In der über dem letzteren Prisma befindlichen Beobachtungsröhre läuft also ein außerordentlicher Strahl α von dem Licht, das die erste Flüssigkeitssäule A durchstrahlt hat, und ein ordentlicher Strahl β von dem Licht, das durch die zweite Flüssigkeitssäule B gegangen ist, nebeneinander, so daß das Gesichtsfeld des Okulars in seinen beiden Teilen von zwei entgegengesetzt schwingenden Strahlen beleuchtet ist. Schaltet man nun in den Gang der beiden ein um seine Achse drehbares *Nicolsches* Prisma N ein, dessen Drehung an einem Teilkreis abgelesen werden kann, so wird bei einer bestimmten Stellung des letzteren der ordentliche Strahl β verlöschen, d. h. bei jener Stellung, wo sich die Schwingungsebenen des Strahls und des Prismas kreuzen, bei einer um 90° davon verschiedenen Stellung aus demselben Grund der außerordentliche Strahl α . Zwischen beiden muß es eine Stellung des Nicols geben, bei der beide Hälften des Gesichtsfeldes gleich hell erscheinen. Ist der dazu nötige Drehungswinkel des *Nicolschen* Prismas $= \alpha$, so gilt

$$\frac{c}{c'} = K \cdot \operatorname{tg}^2 \alpha,$$

worin c die gesuchte Konzentration, c' die bekannte Konzentration der Vergleichslösung und K eine Konstante vorstellt, welche durch Absorption und Reflexion des Lichts in den optischen Mitteln des Instrumentes entsteht; denn es ist klar, daß der eine Strahl infolge der zweimaligen Reflexion in den Prismen einen größeren Lichtverlust erleiden muß, als der andere, welcher durch das *Glansche* Prisma geraden Weges durchgeht. Man bestimmt diese Absorptionskonstante, indem man in beide Zylinder dieselbe Lösung bis zu gleicher Höhe h einfüllt, das *Nicolsche* Prisma auf die Mittelstellung von 45° einstellt, wobei gleiche Helligkeit in beiden Strahlen des Gesichtsfeldes eintreten müßte, wenn beide optisch gleiche Intensität besäßen, und nun aus dem einen Zylinder Flüssigkeit abzapft, bis diese Gleichheit tatsächlich vorhanden ist. Sind dann die beiden Flüssigkeitshöhen h und h' , so gilt $K = h/h'$.

Polarisationskolorimeter mit Quarzplatte von *G.* und *H. Krüß*. Dieses Instrument, welches wieder mit verschiedenen Flüssigkeitshöhen arbeitet, unterscheidet sich von dem im vorhergehenden besprochenen Polarisationskolorimeter dadurch, daß unterhalb des *Nicolschen* Prismas in den Gang der beiden Strahlen eine Quarzplatte, ähnlich der *Soleilschen* Doppelplatte in den älteren Polarimetern, eingeschaltet ist. Sie besteht zur Hälfte aus rechts-, zur Hälfte aus linksdrehendem Bergkristall¹⁾; beide drehen die Schwingungsebene eines polarisierten Lichtstrahls um denselben Betrag, aber in entgegengesetzter Richtung, und zwar seine einzelnen Bestandteile in verschiedenem Maße. Das Gesichtsfeld erscheint deswegen bei keiner Stellung des analysierenden Nicols vollständig dunkel, sondern stets farbig, indem die einzelnen Farben der Reihe nach ausgelöscht werden

¹⁾ Vgl. S. 503.

und die übrigbleibenden sich zur Komplementärfarbe ergänzen. Je nach der Dicke, die man der Platte gibt, kann man es erreichen, daß in ihr eine bestimmte Farbe um 90° je nach rechts und links gedreht wird, so daß dann beide Hälften der Platte bei den Hauptstellungen des analysierenden *Nicolschen* Prismas die gleiche Farbe zeigen. In dieser Platte, welche wie die *Solcilsche* Platte eine Dicke von 3.75 mm hat, wird ein bestimmtes Gelb um 90° gedreht.

Schaltet man nun eine solche Platte in das nicht gefüllte Polarisationskolorimeter ein, so daß ihre Fuge den ordentlichen (α) und außerordentlichen (β) Strahl halbiert, der Strahl α sowohl wie Strahl β also zur Hälfte durch die rechts-, zur Hälfte durch die linksdrehende Quarzplatte geht, so zeigt das Gesichtsfeld des Beobachtungsrohres vier Felder statt zweier, von denen bei einer bestimmten Stellung des *Nicolschen* Prismas je zwei kreuzweis stehende Felder dieselbe Helligkeit und dieselbe Farbe besitzen.¹⁾ Bei Anwendung von weißem Lichte und der obigen

¹⁾ Die Wirkungsweise der optischen Einrichtung des Polarisationskolorimeters ergibt sich aus folgender Betrachtung. Vor Einsetzen der Quarzplatte erfolgen die Schwingungen der beiden polarisierten Strahlen α und β in getrennten Feldern, etwa rechts und links von CD (Fig. 579) in zwei senkrecht aufeinander stehenden Richtungen, etwa der Richtung OA und CD . Schiebt man dann die Doppelquarzplatte ein, so daß ihre Fuge z. B. parallel zur Schwingungsebene des Strahles α , also in AOB liegt, so

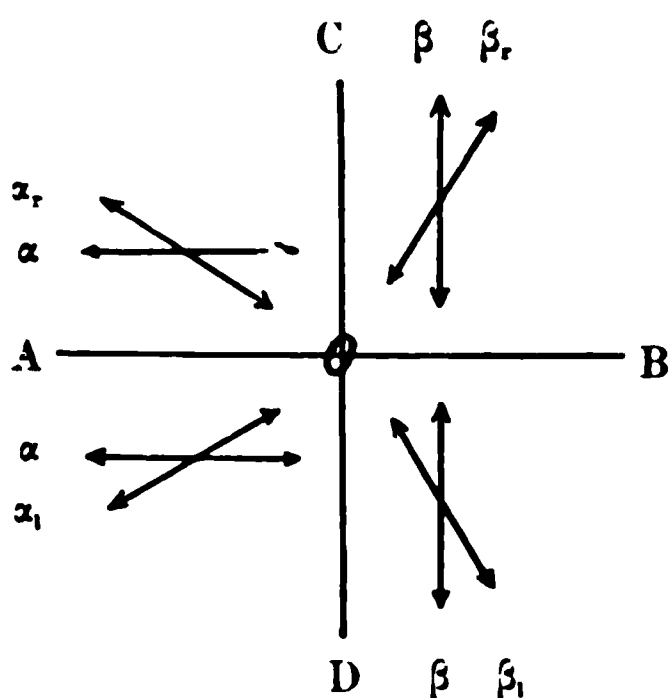


Fig. 579.

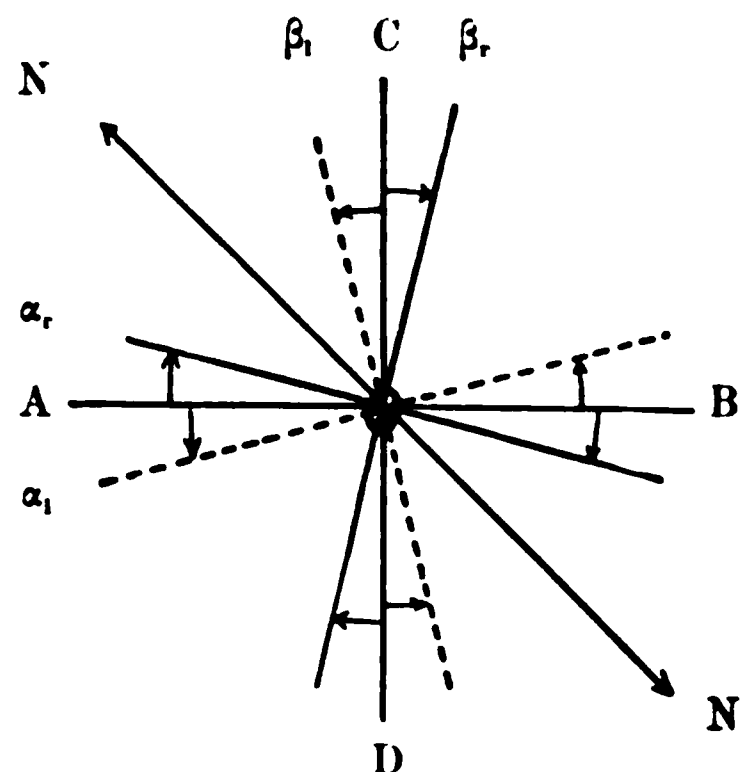


Fig. 580.

Drehung der beiden entgegengesetzt polarisierten Strahlen α und β in der rechtsdrehenden oberen Hälfte und der linksdrehenden unteren Hälfte der Doppelquarzplatte, die beide in der Fuge AOB zusammenstoßen.

muß sowohl das Strahlenbündel α wie das Strahlenbündel β zur Hälfte durch den rechts-, zur Hälfte durch den linksdrehenden Teil der Platte hindurchgehen. Das Gesichtsfeld besteht jetzt aus vier Feldern, deren jedes von Strahlen anderer Schwingungsrichtung durchsetzt wird. Die Schwingungsrichtung der einen Hälfte des Strahlenbündels α wird nämlich von der Fuge weg im Sinne des Uhrzeigers nach rechts (α_r), die andere Hälfte nach links (α_l) gedreht, so daß Strahlen gleicher Farbe von α_r und α_l symmetrisch zur Fuge ihre Schwingungen ausführen. Ganz ebenso zerfällt das Strahlenbündel β in zwei Teile; denkt man sich auf der der Plattenfuge parallel laufenden Linie OB ein Lot parallel zu CD errichtet, so entspricht jedem Strahl des von diesem Lote aus nach

Quarzdicke erscheint das eine Paar in gleicher blauer, das andere Paar in gleicher gelber Farbe.

Beim Gebrauch des Instrumentes bringt man erst, ohne die Zylinder zu füllen, das *Nicolsche* Prisma in die eben besprochene Lage, so daß die Färbung der diametral gegenüberliegenden Flächen gleich wird. Füllt man nun die beiden Zylinder des Instrumentes mit den beiden verschieden stark gefärbten Lösungen, der zu untersuchenden Lösung und der Vergleichslösung, so ändert sich infolge der verschieden starken Absorption des Lichtes nicht nur die Helligkeit, sondern auch die Färbung der kreuzweis stehenden Felder in verschiedener Weise. Diese Färbungen sind ganz andere, wie diejenigen der zu untersuchenden Lösung. Denn sie hängen ab von dem Absorptionsspektrum, d. h. der Farbe der Strahlen, die von der Flüssigkeit hindurchgelassen werden; diese erfahren weiter in der Quarzplatte eine Drehung und werden vom *Nicolschen* Prisma je nach ihrer Schwingungsrichtung teilweise durchgelassen, teilweise ausgelöscht.

Läßt man jetzt die dunkler gefärbte Lösung ablaufen, so tritt, wenn die

rechts gedrehten Bündels β_r ein gleichfarbiger, ebensoweit von diesem Lote nach links gedrehter Strahl β_l des Bündels β . Die vier Quadranten werden also von den Strahlen $\alpha_r, \beta_r, \alpha_l, \beta_l$ durchsetzt, und zwar die beiden Felder, welche der rechtsdrehenden Seite der Quarzplatte entsprechen, von den Strahlen α_r und β_r , die beiden, welche der linksdrehenden Hälfte der Quarzplatte entsprechen, von den Strahlen α_l und β_l . Da ferner sowohl die von α_r und α_l , als die von β_r und β_l durchsetzten Felder zusammenstoßen müssen, so folgt daraus, daß α_l und β_r und andererseits α_r und β_l durch einander diametral gegenüberliegende Felder hindurchgehen, wie dies Fig. 579 andeutet.

Betrachtet man nun diese Felder durch ein analysierendes *Nicolsches* Prisma, so werden sie im allgemeinen verschieden gefärbt erscheinen, weil die Schwingungsrichtungen der sie durchsetzenden, einander entsprechenden Strahlen mit der im Nicol festgelegten Schwingungsebene verschiedene Winkel einschließen, mithin in ihnen jeweils verschiedene Strahlen ausgelöscht werden und die übrig bleibenden sich zu einer anderen Mischfarbe vereinigen. Sollen nun der oben gestellten Forderung gemäß zwei kreuzweise gegenüberliegende Felder gleichgefärbt erscheinen, so muß die im *Nicolschen* Prisma festgelegte Schwingungsebene gleiche Winkel mit den Schwingungsrichtungen in den entsprechenden Feldern bilden. Um nun die Winkel, welche die Schwingungsrichtungen der vier Strahlen $\alpha_r, \beta_r, \alpha_l, \beta_l$ in den vier Quadranten einschließen, leichter zu erkennen, trage man die Strahlen als Gerade durch O ein. Man lege (Fig. 580) durch O zwei Linien, welche symmetrisch und unter gleichen Winkeln gegen AB geneigt sind und die Schwingungsrichtungen von α_r und α_l für eine bestimmte Farbe des Bündels α vorstellen; ferner lege man zwei Gerade durch O , welche symmetrisch zu CD und gegen diese unter den gleichen Winkeln geneigt sind, wie die vorigen gegen AB und die Schwingungsrichtungen β_r und β_l für gleichfarbige Strahlen des Bündels β versinnlichen. Dann sieht man unmittelbar, daß die im *Nicolschen* Prisma festgelegte Schwingungsebene NN gleiche Winkel mit den Strahlen α_r und β_l einerseits, und α_l und β_r andererseits einschließt, wenn sie die Winkel AOC oder BOC halbiert, also um 45° gegen AB und CD geneigt ist. Dasselbe gilt für alle anderen Strahlen. Dreht man also die im *Nicolschen* Prisma festgelegte Schwingungsebene in diese Richtung, so müssen tatsächlich zwei einander diametral gegenüberliegende Felder unter sich gleichgefärbt erscheinen, weil in diesem Falle gleiche Strahlen in beiden zur Auslöschung kommen. Die Färbung von α_r und β_l ist dabei eine andere als diejenige von α_l und β_r , weil hier der Winkel der Strahlen mit der im *Nicolschen* Prisma festen Schwingungsebene ein anderer ist.

Konzentration in den zwei verschieden hohen Flüssigkeitsschichten gleich geworden ist, in den beiden kreuzweis gestellten Feldern nicht bloß gleiche Helligkeit, sondern auch dieselbe, natürlich von Fall zu Fall wechselnde Farbe auf.¹⁾

Während bei dem früher beschriebenen Kolorimeter von *Wolff* nur bei gleicher Helligkeit beobachtet wird, erfolgt hier die Einstellung außerdem auf dieselbe Farbe; dadurch aber können noch Konzentrationsunterschiede leicht erkannt und gemessen werden, welche bei jenem kaum bemerkbar sind.¹⁾ Das Polarisationskolorimeter ermöglicht mithin eine viel schärfere Bestimmung von Konzentrationen als das Kolorimeter von *Wolff*. Die Berechnung ist die gleiche.

Beispiel: Die kolorimetrische Bestimmung einer Lösung von Nickelsulfat wurde in folgender Weise ausgeführt. Während die Vergleichslösung, welche im Kubikzentimeter 0.025 g Salz enthielt, in einem Zylinder auf dem Teilstrich 100 stehen blieb, mußte die zu untersuchende Lösung im anderen Zylinder auf den Teilstrich 50.1 abgelassen werden, damit in je zwei kreuzweis gelegenen Feldern die gleiche Farbe (Fleischrot und Violettrot) und Helligkeit auftrat. Ist c die Konzentration der Vergleichslösung, h ihre Höhe und andererseits c' die Konzentration und h' die Höhe der zu prüfenden Lösung, so gilt (S. 643) $c' = c \cdot \frac{h}{h'} = 0.025 \cdot \frac{100}{50.1} = 0.0499$.

1 cm³ der untersuchten Lösung enthielt also nach der Analyse 0.0499 g Nickelsulfat, in Wirklichkeit 0.0500 g.

¹⁾ Preis des Apparats, welcher von der Firma A. Krüß in Hamburg gebaut wird, 190 M.

Kalorimetrische Verbrennung.

Von P. Hári und St. Weiser.

A. Allgemeines.

(P. Hári.)

Der Energieumsatz im Tierkörper besteht hauptsächlich in der Umwandlung der chemischen Energie der Nährstoffe. Er kann auf zweierlei Weise festgestellt werden: durch direkte Kalorimetrie, die einen komplizierten Apparat und umständliche Technik zur Voraussetzung hat, und in Verbindung mit Stoffwechselversuchen durch die weit einfachere indirekte Kalorimetrie. Bei letzterer wird die Menge der chemischen Energie in den Einnahmen mit derjenigen in den Ausgaben verglichen: der Unterschied entspricht der im Organismus verwerteten chemischen Energie. Ist außerdem der Kohlenstoff- und Stickstoffumsatz bekannt, so läßt sich weiterhin berechnen, welcher Anteil der verwerteten Energie in Wärme oder in mechanische Arbeit umgewandelt wurde, und welcher Anteil eventuell als chemische Energie, in Form von organischen Verbindungen (Eiweiß, Fett, Kohlehydrate) zum Ansatz gebracht wurde.

Die Menge der chemischen Energie in den Einnahmen und Ausgaben läßt sich seit der Vervollkommnung der Methoden auch ohne besonders komplizierte Vorkehrungen oder schwierige Berechnungen mit einer großen, für biochemische Untersuchungen hinreichenden Exaktheit durchführen. Und zwar beruht das Prinzip der Bestimmung auf der Tatsache, daß die chemische Energie am leichtesten und vollständigsten in Wärme umgewandelt werden kann, so daß bei vollständiger Verbrennung die entstandene Wärme als sicheres und genaues Maß der vorhanden gewesenen chemischen Energie gilt. Es kommt vor allem darauf an, die Verbrennung möglichst vollständig unter solchen Versuchsbedingungen auszuführen, daß die entstandene Wärmemenge genau gemessen werden kann.

Abgesehen von einer Reihe von Verbrennungsmethoden, die diesen Anforderungen nicht entsprechen, kommt heute wohl nur noch die Methode von *Berthelot* in Betracht. Wir beschränken uns im folgenden ausschließlich auf die Beschreibung dieser Methode, was um so mehr berechtigt ist, als zu biologischen Zwecken eine andere kaum angewendet wird.

I. Das Prinzip der kalorimetrischen Verbrennung nach Berthelot.

Das Prinzip ist das folgende: Die in eine geeignete Form gebrachte Substanz wird in einer mit komprimiertem Sauerstoff gefüllten Bombe durch eine entsprechende Vorrichtung (Kurzschließen eines elektrischen Stromes) angezündet und zum fast momentanen Verbrennen gebracht. Durch die entstandene Wärme wird die Bombe sowie auch das Wasser, in dem sich die Bombe im Kalorimetergefäß befindet, erwärmt.

Kennt man die Wärmemenge, die notwendig ist, um die Temperatur der Bombe im Kalorimetergefäß um 1° zu erhöhen („Wasserwert der Bombe“), und ist die Menge des Wassers im Kalorimetergefäß bekannt, so läßt sich — bei entsprechender Berücksichtigung der Umgebungstemperatur — die Menge der bei der Verbrennung entstandenen Wärme berechnen.

II. Die zur kalorimetrischen Verbrennung nötigen Einrichtungen und Apparate.¹⁾

1. Der Kalorimeterraum. Die kalorimetrischen Verbrennungen werden am zweckmäßigsten in einem Zimmer ausgeführt, das keinen großen Temperaturschwankungen ausgesetzt ist und soweit als möglich auf einer ständigen Temperatur von ca. 20°C erhalten werden kann. Keinesfalls darf das Kalorimeter von Sonnenstrahlen, von strahlender Ofenwärme oder von kalter Straßenluft direkt getroffen werden. Auch soll der Kalorimeterraum zu gar keinem anderen Zwecke verwendet werden.

2. Das Kalorimeter (Fig. 581) hat folgende Bestandteile:

a) Den Behälter. Dieser ist nach Art eines großen, unten verschlossenen Hohlzylinders gebaut, ist ca. 46 cm hoch, hat eine lichte Weite von 25 cm und eine Wanddicke von 15 cm. Diese Wand trägt außen eine Schutzhülle *A* aus dickem Filz und besteht eigentlich aus zwei ineinander geschachtelten Hohlzylindern. Durch aus Kupferblech angefertigte Scheidewände werden zwei Hohlräume von ringförmigem Querschnitt voneinander getrennt, deren äußerer, *B*, mit Wasser, der innere, *C*, mit Luft angefüllt ist. Der Wasser-raum *B* ist oben durch zwei kleine, kreisrunde Öffnungen zugänglich, die zur Aufnahme von Thermometern dienen; *D* ist eine kreuzförmige Unterlage aus einem Wärmeisolator (z. B. Vulcan-Fiber) und hat eine entsprechende Vertiefung zur Aufnahme des Kalorimetergefäßes *P*; durch die Unterlage *D* soll dieses auch nach unten durch eine Luftschicht isoliert sein. Zum oberen Abschluß des Hohlraumes dient ein kreisrunder, in zwei Hälften geschnittener Deckel aus einem Wärmeisolator; beide Hälften tragen an den einander zugekehrten Rändern je drei Ausschnitte, die, wenn der Deckel

¹⁾ In der nun folgenden Beschreibung halten wir uns genau an die von uns im pathologischen Institut der Universität sowie in der tierphysiologischen Versuchstation benutzten Apparate, die teils von Hegershoff in Leipzig und von Peters in Berlin bezogen wurden, teils nach Angabe des Herrn Prof. *Tanql* vom Mechaniker Junkuntz in Budapest gebaut wurden. Letztere weisen manche Verbesserung auf.



A I

Fig. 581.

aufgesetzt wird, Löcher zum Durchtritt von Thermometer, Rührerstange und Stromgabel bilden.

b) *E* ist ein Gerüst, das auf dem Behälter aufgebaut ist, und ein Triebwerk *F* trägt, das von einem ca. $\frac{1}{10}$ -pferdekräftigen Motor angetrieben, die Rührvorrichtung bedient.

I ist der Rührer, der beim Gebrauche mittelst einer Schraube bei *H* befestigt wird. Er hat vielfach durchbohrte Blätter, eigentlich kreisförmig über die Kante gebogene Streifen, deren jeder einzelne aber keinen vollen Kreis umschließt, sondern vorne eine Lücke für das senkrecht hängende Thermometer frei läßt.

c) Am Gerüst *E* ist auch die Vorrichtung zum Fixieren und Ablesen des Thermometers angebracht; *K* ist ein Rahmen, der flügelartig um eine senkrechte Achse beweglich ist und am freien Rand eine Lupe trägt. Diese ist ihrerseits auf Zahnstangen horizontal und vertikal verschieblich, um jede Annäherung an den zu beobachtenden Quecksilberfaden des Thermometers zu gestatten und den aus der Parallaxe hervorgehenden Fehler zu vermeiden.

R ist eine Klammer am beweglichen Arm *L* und dient zum Aufhängen des Thermometers; eine Glühlampe kleinster Dimension, die oberhalb der Lupe befestigt ist, wirft bei niedergedrücktem Taster *N* einen schmalen Lichtkegel auf den Quecksilberfaden.

d) *P* ist das Kalorimetergefäß, das zur Aufnahme des Kalorimeterwassers dient; es ist ein 27 cm hoher, dünnwandiger Nickelzylinder von 15 cm lichter Weite und einem Gewicht von ca. 700 g. In der Mitte seines Bodens ist ein ca. 2 cm hoher Metallring *S* angelötet, der zur Aufnahme der Bombe dient; zwei innerhalb des Ringes kreuzförmig angebrachte niedere Leisten verhindern, daß die Bombe dem Boden des Gefäßes direkt aufliegt.

e) Vorrichtung zur Stromzuführung. *M* ist eine Gabel, gebildet durch zwei dicke Kupferdrähte, die, voneinander isoliert, durch einen doppelt durchbohrten Ebonitstab treten; sie sind oben durch zwei zuführende Kabel mit der Stromquelle verbunden und enden unten, winkelig abgebogen, in je einen Hohlstift, so daß die Gabel bequem über die herausragenden Pole der Bombe (siehe weiter unten) geschoben werden kann.

Der elektrische Strom wird einer beliebigen Batterie oder der Straßenleitung entnommen. Im letzteren Falle ist es zweckmäßig, entweder einen entsprechenden Lampenwiderstand oder folgende von *Durig*¹⁾ vorgeschlagene Einrichtung zu benutzen: Je nachdem die Stromspannung der Straßenleitung 110 resp. 220 Volt beträgt, werden 25 resp. 50 m 0,8 mm starken Nickelindrahtes spiralig aufgewunden und an einem Holzrahmen zwischen zwei Klemmschrauben befestigt. Die Zündungsleitung zweigt mit dem einen Pol direkt von der einen Klemmschraube ab, den zweiten Pol klemmt man in solchem Abstand von dieser an dem Widerstandsdraht ein, daß beim Einschalten des Hauptstromes der Zünddraht in der Zünder-

¹⁾ *A. Durig*, Kleine Mitteilungen zur biochemischen Versuchsmethodik. Biochemische Zeitschr. Bd. IV, S. 65–77 (1907).

leitung eben plötzlich durchbrennt. (Über Zünddraht siehe weiter unten unter Nr. 4.) Die Stromschließung erfolgt durch Niederdrücken des Tasters *O*.

Eine Abzweigung der Leitung führt zur kleinen, oberhalb der Lupe befindlichen Glühlampe; der Schließung dieses Stromzweiges dient der Taster *N*.

3. Thermometer. Es werden in $\frac{1}{100}$ -Grade geteilte, genau geeichte Thermometer verwendet; am besten ist es, sich der *Beckmannschen* Thermometer mit einem Skalenbereich von ca. 5°C zu bedienen und die Eichung durch die Physikalisch-technische Reichsanstalt (Charlottenburg bei Berlin) besorgen zu lassen.

Jäger und *Steinwehr*¹⁾ bedienen sich zur genauen Bestimmung des Temperaturganges in der Vor- und Nachperiode (siehe weiter unten) sogenannter Platinthermometer.

4. Die kalorimetrische Bombe (Fig. 582) hat einen Fassungsraum von ca. 230 cm^3 und ein Gewicht von ca. 2.5 kg . (Die Firma Hegershoff in Leipzig konstruiert auch kleinere Bomben von einem Gewichte von 1 kg und einem Fassungsraum von 60 cm^3 ; zu dieser Bombe gehört auch ein entsprechend kleineres Kalorimetergefäß.) Die Bombe ist aus Gußstahl gedreht und entweder an der inneren Oberfläche mit einer aus Email bestehenden Schutzschicht überzogen oder aber mit einem Einsatz aus Platin oder aus Kupfer versehen und im letzteren Falle an der inneren Oberfläche vergoldet. Die Bestandteile der Bombe sind die folgenden: *A* ist der Tiegel oder Rezipient mit der schützenden Schicht *B*; *C* ist der Bronze- deckel, der an der unteren Fläche mit dem schützenden Platinblech *D* belegt ist. Der Deckel ist mit dem Bleiring *X* versehen, welcher einen hermetischen Verschuß der Bombe ermöglicht.

E und *F* sind die Ventile, die dem Einfüllen des Sauerstoffes resp. dem Entleeren der Gase dienen. Sie sind bei *W* durch Asbest gedichtet und mit den Platiniridiumspitzen *U* und *U* versehen, die sich nicht leicht abwetzen und auch den Säuredämpfen widerstehen.

Der Sauerstoff tritt bei geöffnetem Ventile *E* durch die Öffnung *G* und Platinrohr *I* ein; nach vollzogener Verbrennung treten die Gase bei geöffnetem Ventil *F* durch die Öffnung *H* aus. *K* ist ein Platinstab, der von unten in *M* eingeschraubt ist; *M* wird oben von der Schraube *P* aufgenommen, die oben in den Stift *S* endet. *KMP S* ist die eine Elektrode, die in ihrem Verlaufe durch den Deckel von diesem (durch das Glimmerblättchen *N*, durch die Ebonithülse *Q* und durch den Elfenbeinring *V*) vollständig isoliert ist; *I* und *S'* bilden (durch den Körper des Deckels, durch die Schraube *T'* und durch das Ventil *E* miteinander leitend verbunden) die andere Elektrode. Zwischen beiden ist der dünne Platindraht *Y* ausgespannt, an welchem ein Baumwollfaden *Z* befestigt ist.

¹⁾ *W. Jäger* und *H. v. Steinwehr*, Erhöhung der kalorimetrischen Meßgenauigkeit durch Anwendung von Platinthermometern. Verhandlg. d. Deutschen physik. Gesellsch. Jg. 5. Nr. 20 (1903).

X

;

Fig. 662.

An Stelle des Platindrahtes und des Zündfadens kann auch feiner Eisendraht (Blumendraht) verwendet werden, der, spiralig aufgewunden, zwischen *K* und *I* so befestigt wird, daß er mit der nach unten konvexen Krümmung die zu verbrennende Pastille berührt.

Das untere Ende von *K* ist zu einem Ring geformt, in dem das Platinschälchen *L* ruht; dieses nimmt die zu verbrennende Pastille auf.

Die ursprüngliche *Berthelotsche*¹⁾ Bombe hatte einen starken Platineinsatz, wozu sehr viel Platin nötig war; der Deckel wurde durch eine Überwurfsschraube niedergehalten. In die Bombe führte bloß eine Bohrung; zwei Elektroden, die den Deckel durchsetzten (davon eine aber vom Deckel isoliert war), dienten zur Stromführung.

*Hempel*²⁾ konstruierte eine wesentlich kleinere Bombe, in der bei einem Druck von 12—15 Atmosphären verbrannt wurde; sie hatte weder einen Platineinsatz, noch war sie ursprünglich innen emailliert.

*Mahler*³⁾ ersetzte den teuren Platineinsatz durch Emaillieren der Innenfläche; er vereinigte Deckel und Überwurfsschraube zu einem Stück; von ihm stammt auch der zur Dichtung des Verschlusses dienende Bleiring.

*Kröker*³⁾ ließ durch *Peters* in Berlin die Verstärkungsleiste am Deckel anbringen; desgleichen eine zweite in den Bombenhohlraum führende Bohrung mit dem angesetzten langen Platinrohr; ferner die seitlichen, am Deckel mündenden Abzweigungen der Bohrungen, die mit Hilfe des langen Platinrohres zum Durchsaugen von Luft und dadurch zur Bestimmung des während der Verbrennung gebildeten Wassers dienen sollten. Schließlich brachte er auch die Platiniridiumspitzen an den Ventilen an.

Von *Langbein*⁴⁾ rührt der Platinbelag an der unteren Deckenfläche her.

5. Vorrichtung zum Schließen und Öffnen der Bombe. In Fig. 583 ist eine Spannvorrichtung im vertikalen (*A*) und im horizontalen (*B*) Durchschnitt abgebildet, durch welche die Bombe fixiert wird, um mit dem Schlüssel (*C*) geschlossen oder geöffnet werden zu können.

6. Der Sauerstoffüllapparat. Seine Konstruktion, die aus Fig. 584 leicht ersichtlich ist, gestattet eine vollständige Ausnutzung der käuflichen Sauerstoffzylinder, indem bei nahender Erschöpfung des einen Sauerstoffzylinders, wenn also der Druck von 25 Atmosphären nicht mehr zu erlangen ist, die Bombe erst aus diesem Zylinder auf den geringeren, dann aus dem anderen vollen Zylinder auf 25 Atmosphären gefüllt wird.

7. Die Pastillenpresse. Da die zu verbrennende Substanz — in Pulverform angezündet — unfehlbar zum großen Teil unverbrannt zerstioben würde, müssen aus ihr Pastillen gepreßt werden. Dies geschieht

¹⁾ *Berthelot*, Méthode pour mesurer la chaleur de combustion des gaz par détonation. Ann. de chim. et de phys. Série V. T. 23. p. 160 (1881). Ferner: *Berthelot et Vieille*, Nouvelle méthode pour mesurer la chaleur de combustion du charbon et des composés organiques. Ann. de chim. et de phys. Série VI. T. 6. p. 546 (1885). Ferner: *Berthelot et Vieille*, Sur les chaleurs de combustion et de formation des carbures d'hydrogène solides. Ann. de chim. et de phys. Série VI. T. 10. p. 433 (1887). Ferner: *Berthelot et Recoura*, Sur la mesure des chaleurs de combustion. Ann. de chim. et de phys. Série VI. T. 13. p. 289 (1888).

²⁾ Nach *H. Langbein* (siehe Note 4).

³⁾ *Konrad Kröker*, Zur kalorimetrischen Heizwertbestimmung. Zeitschr. f. angew. Chemie. S. 111 (1901).

⁴⁾ *H. Langbein*, Chemische und kalorimetrische Untersuchung von Brennstoffen. Zeitschr. f. angew. Chemie. S. 1227 ff. (1900).

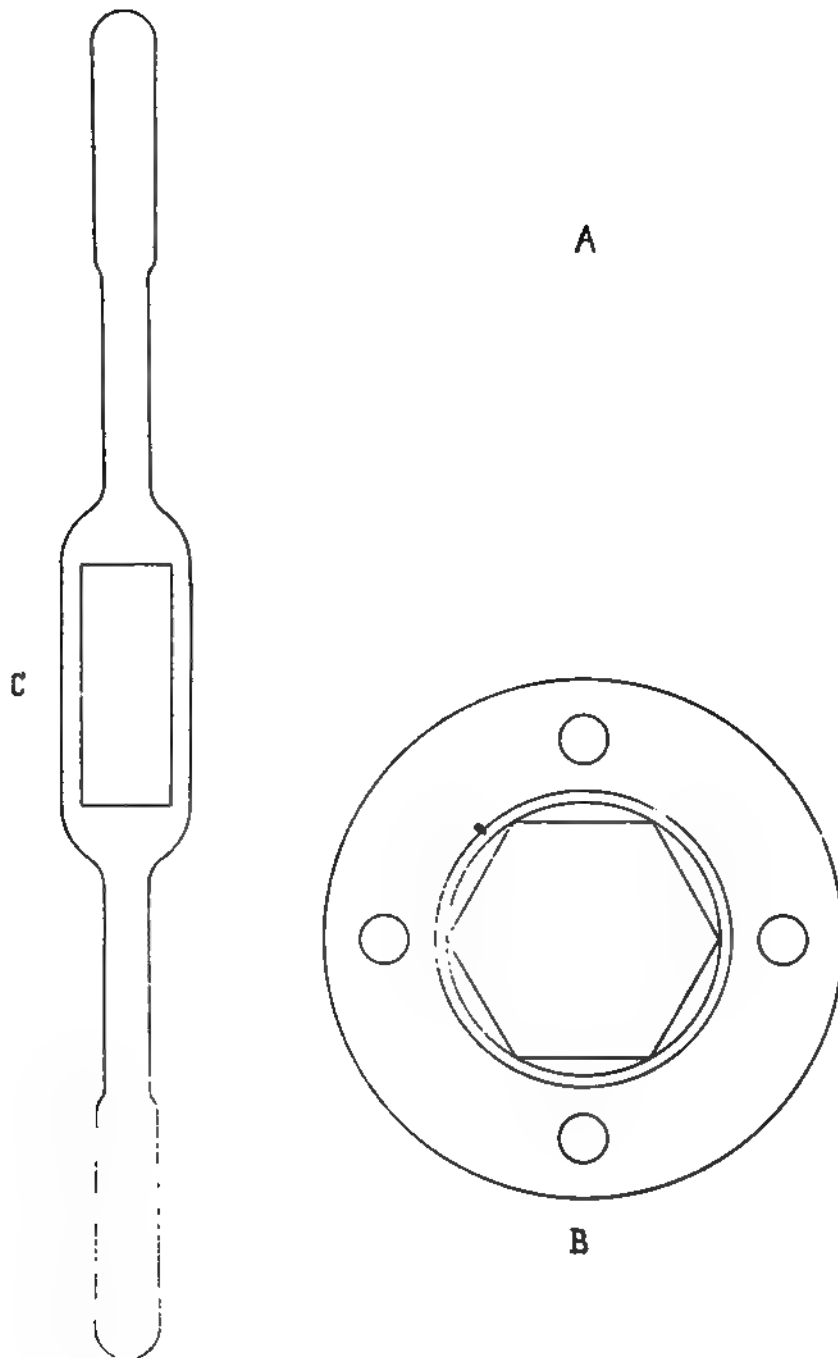


Fig. 543

mit Hilfe einer Pastillenpresse. Eine vielfach gebräuchliche Form derselben ist in Fig. 585 abgebildet. (Die Substanz wird im Zylinder *A* zwischen den Scheibchen *B* zur Pastille geformt.)

III. Ausführung der Verbrennung.

1. Vorbereitung der Substanz. Es kann sich um feste Substanzen, homogene Flüssigkeiten, Lösungen und Emulsionen handeln. Die

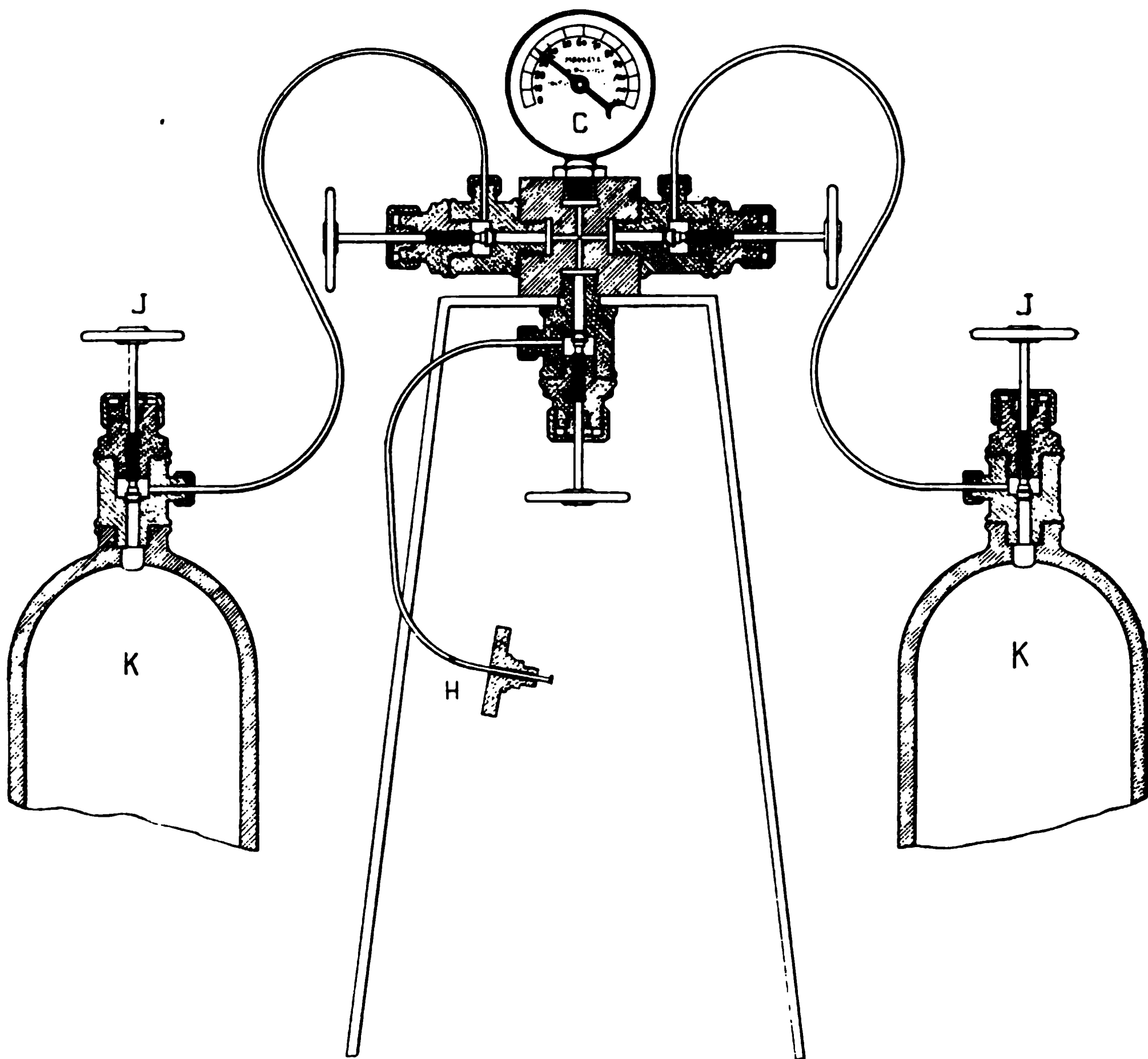


Fig. 584.

Vorbereitung von Flüssigkeiten etc. s. w. unten auf S. 681 u. ff. Aus festen Substanzen werden mit Hilfe der in Fig. 585 abgebildeten Presse Pastillen von solchem Gewichte gepreßt, daß durch ihre Verbrennung die Temperatur von ca. 2000 g Wasser um 1.5—2° C erhöht werde.

2. Einstellen des Thermometers. Werden *Beckmannsche* Thermometer verwendet, so wird mit Hilfe des oberen Quecksilberreservoirs die untere Quecksilbermenge so bemessen, daß das obere Ende des Quecksilberfadens vor dem Verbrennen nicht unter- und nach dem Verbrennen nicht oberhalb des Skalenbereichs zu stehen kommt.

3. Beschickung der Bombe. Es wird zunächst mittelst einer Pipette 1 cm^3 destillierten Wassers auf den Boden der Bombe gebracht, um die



Fig 585

bei der Verbrennung in der hochgespannten Sauerstoffatmosphäre aus dem beigemengten Stickstoff entstandenen Oxyde zu binden, deren Bildungswärme bei der Berechnung des Versuches nicht vernachlässigt werden darf. Da diese Verbindungen sich in Wasser leicht zu Salpetersäure lösen und in dieser Form auch leicht quantitativ zu bestimmen sind, ist es eben zweckmäßig, jene Verbrennungsprodukte als Salpetersäure gelöst zu erhalten, deren Bildungswärme bekannt ist.

Andrerseits wird durch diesen Wasserzusatz die Atmosphäre in der Bombe von vornherein mit Wasserdampf gesättigt, wodurch man vermeiden kann, daß durch Verdampfung eines Teiles des bei der Verbrennung entstehenden Wassers eine gewisse, nicht zu vernachlässigende Wärmemenge gebunden wird.

Sodann wird ein 0·05—0·10 mm starker Platindraht zwischen *K* und *I* (Fig. 582) ausgespannt und der Baumwollfaden von bekanntem Verbrennungswert um dessen Mitte geknüpft. Das Platinschälchen wird in den Ring *L* gehängt, das untere freie Ende des Baumwollfadens auf dem Boden des Schälchens flach ausgearbeitet und nun die Pastille mittelst einer Pinzette flach auf das ausgebreitete Fadenende aufgelegt.

Den Platindraht kann man in der Regel nur einmal verwenden, da er bei seiner Dünne fast momentan durchzuschmelzen pflegt; dies ist aber ein Vorteil, auf den *Langbein*¹⁾ bereits hingewiesen hat, indem durch die ebenso momentane Öffnung des Stromes die aus der Erhitzung des Drahtes resultierende Wärme vollständig vernachlässigt werden kann.

4. Schließen der Bombe. Der Schraubengang am oberen Rand des Bombentiegels wird mit einer dünnen Schichte Vaseline schlüpfrig gemacht (wobei aber keine Spur davon in das Bombenlumen gelangen darf), und der Tiegel verschlossen. Dies könnte am einfachsten durch Herumdrehen des Deckels gegen den fixierten Tiegel erreicht werden: da aber hierbei Schälchen, Faden und Pastille selbstverständlich mitherumgedreht würden, könnte es allzu leicht geschehen, daß die auf dem Fadenende aufliegende Pastille abgleitet; infolgedessen der Faden vom glühend gewordenen Platindraht wohl Flamme fängt, die abgeglittene Pastille jedoch nicht anzünden kann. Darum ist es von Vorteil, mit der einen Hand den Deckel zu fixieren und mit der anderen den Tiegel von unten entgegenzuschrauben.

Schließlich wird die Bombe mittelst der Spannvorrichtung fixiert und der Deckel mit Hilfe des Schlüssels vollends angezogen.

5. Füllen der Bombe mit Sauerstoff. Das freie Ende der von der Füllvorrichtung abgehenden Messingröhre *H* (Fig. 584) wird an die Einströmöffnung *G* des Bombendeckels (Fig. 582) geschraubt und erst das Ventil der Einströmöffnung, dann der am Kopf des Sauerstoffbehälters *K* (Fig. 584) befindliche Verschuß *I* durch vorsichtiges Drehen soweit geöffnet, daß der Zeiger des an der Füllvorrichtung angebrachten Manometers *C* — das demselben Innendruck wie die Bombe ausgesetzt ist —, allmählich ansteigend schließlich den Druck von 25 Atmosphären anzeige. Da das dem Sauerstoffeintritt dienende Rohr *I* der Bombe (Fig. 2) nicht allzu weit vom Grund des Bombentiegels endet, kann bei zu starker Öffnung des Verschlusses am Sauerstoffbehälter durch den mit allzu großer Wucht einströmenden Sauerstoff das eingegossene Wasser emporgeschleudert werden, wodurch Zündfaden oder Pastille benetzt werden können, die letztere daher nicht entzündet wird. Sobald der Druck von 25 Atmosphären erreicht ist,

¹⁾ *Langbein*, l. c.

wird zunächst das Bombenventil, sodann der Verschluß am Sauerstoffbehälter zuge dreht, die Verbindung zwischen Einfüllrohr und Bombe gelöst und die zum Schutz der Einströmmündung dienende Schraube angebracht.

Der Sauerstoff darf wohl von Stickstoff, jedoch nicht von Wasserstoff verunreinigt sein. *Treadwell*¹⁾ hat gefunden, daß der auf elektrolytischem Wege hergestellte Sauerstoff bis zu 5% Wasserstoff enthält; der von Elkan (Berlin) bezogene hingegen davon immer frei ist. Auch uns ist zuweilen stark H-haltiger Sauerstoff untergekommen; den von den Österr.-ungar. Sauerstoffwerken (Wien) bezogenen haben wir aber immer H-frei gefunden.

Den käuflich bezogenen Sauerstoff prüft man auf seine Reinheit durch Verbrennung von Pastillen aus einer Substanz mit genau bekanntem Verbrennungswert.

6. Vorbereitung des Kalorimeterwassers. Die so beschickte Bombe kommt in das Kalorimetergefäß, das eine genau gewogene Menge entsprechend temperierten destillierten Wassers enthält, das so bemessen sein muß, daß die Bombe noch von einer dünnen Schichte Wasser bedeckt sei, die beiden Stifte *S* und *S'* aber aus dem Wasser soweit herausragen, daß man sie bequem mit den Fingern fassen kann, ohne in das Wasser zu greifen.

Bei der von *Richards*²⁾ empfohlenen adiabatischen Verbrennung wird in einem das Kalorimetergefäß umgebenden Mantelraum durch Vermischen von Schwefelsäure und Natronlauge annähernd dieselbe Temperaturerhöhung bewirkt, wie im Kalorimeterwasser durch die Verbrennung der Substanz; daher auch während der Verbrennung kein Wärmeaustausch zwischen Kalorimeterwasser und Umgebung erfolgen wird.

Bei der gewöhnlichen, oben beschriebenen Versuchseinrichtung gelang es aber infolge des bedeutenden Temperaturunterschiedes, der während und nach der eigentlichen Verbrennung zwischen Kalorimeterwasser und seiner Umgebung besteht, auch bei bester Isolation nicht, einen Wärmeverlust des Kalorimeterwassers zu verhüten. Dieser ließe sich durch Herabsetzen jenes Temperaturunterschiedes, und zwar durch Verbrennung kleinerer Pastillen verringern: was aber darum nicht angängig ist, da ja, um die Bedeutung unvermeidlicher kleiner Versuchsfehler herabzusetzen, eine Temperaturerhöhung von 1.5—2.0° C direkt erforderlich ist. Wohl wird aber jener Temperaturunterschied durch eine vorangehende ca. 1° C betragende Unterkühlung verringert und dadurch erreicht, daß vor der Verbrennung eine geringe Wärmeaufnahme stattfindet, während und nach der Verbrennung jedoch bloß eine ebenso geringe Wärmeabgabe, da ja die Temperatur des vorher abgekühlten Wassers durch die stattgehabte Verbrennung nur wenig über die Temperatur der Umgebung gebracht worden ist.

¹⁾ *F. P. Treadwell*, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. 2. Aufl. Bd. 2. S. 284 (1903).

²⁾ *Theodore W. Richards, Laurence J. Henderson und George S. Forbes*, Über die Elimination von thermometrischer Nachwirkung und zufälligen Wärmeverlusten in der Kalorimetrie. Zeitschr. f. physikal. Chemie. Bd. 52. S. 551 (1905). Ferner: *Theodore W. Richards, Laurence J. Henderson und Harry L. Frerert*, Über die adiabatische Bestimmung der Verbrennungswärmen organischer Substanzen. Zeitschr. f. physikal. Chemie. Bd. 59. S. 532 (1907).

Das Kalorimetergefäß, in das die Bombe mittelst freier Hand oder mittelst eines Hakens versenkt wurde, wird nun in den Behälter untergebracht, der Rührer so über die Bombe geschoben, daß die durch seine Blätter freigelassene vertikale Rinne nach vorne — gegen den Beobachter — gerichtet sei und an das Triebwerk geschraubt; sodann wird die den elektrischen Strom zuführende Gabel mit beiden Zinken über die Bombenpole geschoben und das Thermometer so eingesetzt, daß es — oben von der Klammer festgehalten — in den erwähnten rinnenförmigen Raum von allen Seiten frei zu hängen kommt, ohne die Bombe oder das Kalorimetergefäß zu berühren oder vom Rührer geschleift zu werden. Der Quecksilberkörper des Thermometers soll ungefähr in halber Höhe der Wassersäule zu liegen kommen.

Jetzt wird der Behälter auch von oben geschlossen und der den Rührer bewegende Motor in Gang gesetzt, wobei die Hubzahl des Rührers am zweckmäßigsten 50 pro Minute betragen soll.

Sobald man erwarten darf, daß das ganze Wasser gut durchgemischt ist und auch die Bombe dessen Temperatur angenommen hat — was in der Regel nach 5 Minuten bereits der Fall ist —, kann man an den eigentlichen Versuch herangehen.

7. Die Verbrennung. Da aus der der Verbrennung folgenden Temperaturerhöhung auf die gebildete Wärmemenge gefolgert wird, das Kalorimeterwasser aber zufolge der erwähnten Unterkühlung nicht nur aus der eben verbrennenden Pastille, sondern auch aus der Umgebung Wärme aufnimmt, muß die Menge der auf letzterem Wege aufgenommenen Wärme bestimmt werden. Sie läßt sich berechnen, wenn der Gang der Temperaturveränderung vor und nach dem Ablauf der Verbrennung ermittelt wird; zu diesem Behufe wird in einer sogenannten Vorperiode der Stand des Quecksilberfadens von Minute zu Minute, am besten unter Verwendung einer Minutenuhr¹⁾, genau notiert, wobei die Adhäsion des Quecksilbers jedesmal durch leises Klopfen überwunden wird. Diese Vorperiode ist erst beendet, wenn die Temperaturveränderung durch wenigstens 4 Minuten hindurch gleichmäßig gewesen, d. h. der Unterschied zwischen je zwei Ablesungen derselbe geblieben ist. Es soll nicht mehr als 2—3 Tausendstelgrade betragen.

Im Augenblick der letzten Ablesung der Vorperiode schließt man den Zündstrom, indem man auf den Taster O drückt und weiterhin ebenso, wie in der Vorperiode, das Thermometer von Minute zu Minute abliest.

In der ersten Minute steigt das Quecksilber so rasch, daß man höchstens die Hundertstelgrade ablesen kann; am Ende der zweiten Minute lassen sich auch die Tausendstelgrade beobachten. Sobald der Quecksilberfaden wieder zu sinken beginnt, ist diese sogenannte Hauptperiode beendet.

Nun hat man in einer Nachperiode die Temperaturveränderung durch weiteres Ablesen von Minute zu Minute so lange zu verfolgen, bis

¹⁾ Zu beziehen von Fr. Krumm, Wien, VIII.

man sich überzeugt hat, daß die Temperaturveränderung wieder eine gleichmäßige geworden ist. Dies ist gewöhnlich 4—5 Minuten nach dem Ende der Hauptperiode der Fall.

Am zweckmäßigsten schreibt man die Ablesungen jeder Periode in je eine vertikale Kolumne, wie im folgenden Beispiel.

Temperaturablesungen (an einem *Beckmann*-Thermometer)

der Vorperiode:				der Hauptperiode:			
am Beginn der 1. Minute.	0·487			am Ende der 5. Minute . .	1·70		
am Ende der 1. Minute . .	0·489			„ „ „ 6. „ . .	2·168		
„ „ „ 2. „ . .	0·491			„ „ „ 7. „ . .	2·182		
„ „ „ 3. „ . .	0·493			„ „ „ 8. „ . .	2·184		
„ „ „ 4. „ . .	0·495						

der Nachperiode:

am Ende der 9. Minute	2·183
„ „ „ 10. „	2·182
„ „ „ 11. „	2·180
„ „ „ 12. „	2·178
„ „ „ 13. „	2·176
„ „ „ 14. „	2·174

Zuweilen ist die Verbrennungswärme gerade hinreichend, um das abgekühlte Wasser auf die Temperatur der Umgebung zu bringen. In diesem Falle wird das Quecksilber in der Nachperiode Minuten hindurch auf derselben Höhe verharren. Ein anderes Mal kann es durch eine stärkere Unterkühlung oder, wenn aus technischen Gründen nur wenig Substanz verbrannt werden konnte, dazu kommen, daß die Temperatur des Wassers auch in der Nachperiode noch weiter ansteigt. Als erste Ablesung der Nachperiode tragen wir in diesem Falle diejenige Ziffer in eine neue Kolonne vor, von der angefangen der Anstieg nur mehr in ganz geringem Ausmaße stattfindet.

8. Beendigung des Versuches. Nach beendeter Nachperiode wird der Motor zum Stehen gebracht und, um die Gradwertkorrektur (siehe weiter unten) an der Thermometerablesung (falls ein *Beckmannsches* Thermometer verwendet wurde) anbringen zu können, die Temperatur des Kalorimeterwassers mit 1° C Genauigkeit gemessen, das Thermometer herausgenommen und versorgt, die stromzuleitende Gabel von der Bombe gelöst, der Rührer herausgenommen und die Bombe aus dem Wasser gehoben. Nach Abnahme der Schraube an der Ausströmöffnung wird das Ventil geöffnet, der Bombendeckel zunächst mit dem Schlüssel gelockert, sodann mit freier Hand abgeschraubt und die aus dem mitverbrannten Stickstoff entstandene, im hinzugefügten Wasser gelöste Salpetersäure vom Boden und von der ganzen Innenfläche der Bombe in ein Becherglas gespült und durch Titration quantitativ bestimmt.

IV. Berechnung einer kalorimetrischen Verbrennung.

Um aus der Temperaturerhöhung des Kalorimeterwassers die durch die Verbrennung entstandene Wärme berechnen zu können, muß zunächst die wirkliche, d. h. ausschließlich durch die Verbrennung erzeugte Temperaturerhöhung aus den Thermometerablesungen berechnet werden.

Die abgelesenen Temperaturveränderungen sind 1. die Folge der Temperaturdifferenz zwischen Kalorimeterwasser und seiner Umgebung, 2. der Wärmeerzeugung durch die Verbrennung selber.

Den auf 1. entfallenden Anteil der Temperaturveränderung berechnet man mit Hilfe der *Regnault-Pfaunderschen* Formel¹⁾, die, durch das sogenannte *Stohmannsche* Korrektionsglied ergänzt, am zweckmäßigsten in folgender Form angewendet wird:

$$\frac{v-v'}{\tau'-\tau} \cdot \left(\sum_{n-1}^1 \vartheta + \frac{\vartheta_0 + \vartheta_n}{2} + \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{9} - n\tau \right) - nv$$

wobei v = mittlerer Temperaturanstieg während eines Intervalles (Minute) der Vorperiode,

v' = dasselbe in der Nachperiode,

τ = die mittlere Temperatur in der Vorperiode,

τ' = die mittlere Temperatur in der Nachperiode,

ϑ_1 bis ϑ_n = die Ablesungen in der Hauptperiode,

ϑ_0 = die letzte Ablesung der Vorperiode,

n = die Zahl der Intervalle (Minuten) der Hauptperiode.

Die ursprüngliche von *Pfaundler* mitgeteilte Korrektion lautet:

$$nv + \frac{v'-v}{\tau'-\tau} \left(\sum_{n-1}^1 \vartheta + \frac{\vartheta_0 + \vartheta_n}{2} - n\tau \right).$$

Dies ist die Formel, die auch von *Louguinine*²⁾, *Pfaundler*³⁾, in *Müller-Pouillet's* Lehrbuch, *Fischer* und *Wrede*⁴⁾ und von *Chwolson*⁵⁾ angeführt wird und auch seinerzeit von *Berthelot*⁶⁾ befürwortet wurde. In dieser Formel ist

v = mittlerer Temperaturabfall während eines Intervalles (Minute) der Vorperiode,

v' = dasselbe in der Nachperiode.

¹⁾ *Leopold Pfaundler*, Über die Wärmekapazität verschiedener Bodenarten etc. *Poggendorfs Annalen*. Bd. 129 (der ganzen Folge Bd. 205). S. 114 ff. (1866). Dasselbe französisch: *Chaleur spécifique des différentes espèces de terres* etc. *Ann. de chim. et de phys.* Série IV. Bd. 11. S. 261 ff. (1867).

²⁾ *W. Louguinine*, Beschreibung der Hauptmethoden, welche bei der Bestimmung der Verbrennungswärme üblich sind. Berlin 1897. S. 28. Insbesondere auch ausführliche Beschreibung der älteren kalorimetrischen Verbrennungsmethoden.

³⁾ *Müller-Pouillet's* Lehrbuch der Physik und Meteorologie. 9. Aufl. von *Leopold Pfaundler*. Bd. 2. Abtlg. II. S. 334 (1898).

⁴⁾ *Emil Fischer* und *Franz Wrede*, Über die Verbrennungswärme einiger organischer Verbindungen. *Sitzungsber. d. kgl. preußischen Akad. d. Wiss. Sitz. d. physikal.-math. Klasse* vom 14. April 1904. XX.

⁵⁾ *O. D. Chwolson*, Lehrbuch der Physik. Übersetzt von *E. Berg*. Bd. 3. S. 204 (1905).

⁶⁾ *Berthelot*, *Recherches calorimétriques sur l'état des corps dans les dissolutions*. *Ann. de chim. et de phys.* Série IV. Bd. 29. S. 179 (1873).

Da wir das Kalorimeterwasser aus den erwähnten Gründen unter die Temperatur der Umgebung zu kühlen pflegen, v somit immer negativ wäre, ist es zweckmäßiger, wenn

v = mittlerer Temperaturanstieg etc. in der Vorperiode,

v' = dasselbe in der Nachperiode,

wodurch die Formel folgende Form annimmt:

$$\frac{v-v'}{\tau'-\tau} \left(\sum_{n-1}^1 \vartheta + \frac{\vartheta_0 + \vartheta_n}{2} - n\tau \right) - nv.$$

Da ferner *Stohmann*¹⁾ gefunden hat, daß „wegen des nicht gleichförmigen Temperaturverlaufes die mittlere Temperatur der ersten Minute etwas höher liegt als das arithmetische Mittel zu Anfang und zu Ende derselben“, u. zw. um etwa $\frac{1}{9}$ des Temperaturanstieges vom Beginn bis zum Schluß der ersten Minute, schob er das nach ihm benannte Korrektionsglied in obige Summe ein, so, daß dann die ganze Korrektion lautet:

$$\frac{v-v'}{\tau'-\tau} \left(\sum_{n-1}^1 \vartheta + \frac{\vartheta_0 + \vartheta_n}{2} + \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{9} - n\tau \right) - nv.$$

Obzwar, wie *Stohmann* selbst bemerkt, die hierdurch herbeigeführte Korrektionsänderung nur selten den Wert von 0.002°C erreicht, sagen doch *Jaeger* und *Steinwehr*²⁾: „Es ist natürlich unzulässig, dieses für einen speziellen Fall bestimmte Korrektionsglied allgemein anzuwenden. . . .“

Anmerkung: *Stohmann* stellt die letzte Ablesung der Vorperiode, die oben als ϑ_0 bezeichnet ist, als ϑ_1 noch einmal als erstes Glied in die Hauptperiode ein. Dann muß die obige Formel, da die Zahl der Intervalle nun nicht n , sondern $n-1$ ist, lauten:

$$\frac{v-v'}{\tau'-\tau} \left(\sum_{n-1}^2 \vartheta + \frac{\vartheta_1 + \vartheta_n}{2} + \frac{\vartheta_2 - \vartheta_1}{9} - (n-1)\tau \right) - (n-1)v$$

jedoch nicht, wie *Stohmann* und nach ihm *Vaubel*³⁾, *Strigel*⁴⁾ und *Fries*⁵⁾ schreiben:

$$\frac{v-v'}{\tau'-\tau} \left(\sum_{n-1}^1 \vartheta + \frac{\vartheta_1 + \vartheta_n}{2} + \frac{\vartheta_2 - \vartheta_1}{9} - n\tau \right) - (n-1)v.$$

$\sum_{n-1}^1 \vartheta + \frac{\vartheta_1 + \vartheta_n}{2}$ kann es darum nicht heißen, weil ja hier die Summe der mittleren

Temperaturen in den Intervallen (Minuten) der Hauptperiode gemeint ist, d. h.

$$\frac{\vartheta_1 + \vartheta_2}{2} + \frac{\vartheta_2 + \vartheta_3}{2} + \dots + \frac{\vartheta_{n-2} + \vartheta_{n-1}}{2} + \frac{\vartheta_{n-1} + \vartheta_n}{2} = \frac{\vartheta_1}{2} + 2 \frac{\vartheta_2}{2} + 2 \frac{\vartheta_3}{2} + \dots + 2 \frac{\vartheta_{n-1}}{2} + \frac{\vartheta_n}{2} = \frac{\vartheta_1 + \vartheta_n}{2} + \vartheta_2 + \vartheta_3 + \dots + \vartheta_{n-1}.$$

Das Glied ϑ_1 kann also keinesfalls zweimal figurieren, wie dies bei *Stohmann* der Fall ist. Andererseits dürfte nicht $n\tau$ abgezogen werden, wie *Stohmann* es tut, sondern bloß $(n-1)\tau$. Nur weil ϑ_1 in der Regel nur um ein Geringes größer ist als τ und jenes unrichtigerweise hinzu addiert, dieses subtrahiert wird, ist das Endergebnis, das nach *Stohmann* erhalten wird, nur wenig vom Richtigen verschieden; dieser Unterschied

¹⁾ *F. Stohmann*, Kalorimetrische Untersuchungen. 16. Abhandlung. Über die Methode der Verbrennung etc. Journ. f. prakt. Chemie. N. F. Bd. 39. S. 522 (1889).

²⁾ *W. Jäger* und *H. v. Steinwehr*, Beitrag zur kalorimetrischen Messung von Verbrennungswärme. Zeitschr. f. physikal. Chemie. Bd. 53. S. 161 (1905).

³⁾ *Wilhelm Vaubel*, Die physikalischen und chemischen Methoden der quantitativen Bestimmung organischer Verbindungen. Bd. 1. S. 528 (1902).

⁴⁾ *A. Strigel* in *Carl Oppenheimers* Handbuch der Biochemie der Menschen und der Tiere. Bd. 1. S. 22 (1908).

⁵⁾ *I. August Fries*, Investigations in the use of the bomb calorimeter. Washington 1907. p. 8.

wird dadurch noch wesentlich verringert, daß eine Multiplikation mit dem Quotienten $\frac{v-v'}{\tau'-\tau}$ erfolgt, der immer einen wahren Bruch mit kleinem Zähler (mehrere Tausendstel) und großem Nenner (ein bis zwei Ganze) darstellt. Identisch sind die beiden Formeln nur, wenn in der Vorperiode überhaupt keine Temperaturveränderung stattgefunden hat, daher $\tau = \vartheta_1$.

Da die *Stohmannsche* Formel aus *Pfaunders* graphischer Darstellung nicht abgeleitet werden kann, zudem auch weder eine Vereinfachung bedeutet, noch eine Rechungs-erleichterung bietet, liegt keine Veranlassung und keine Berechtigung zu ihrer Verwendung vor.

Diese Korrektur (Δt) kann ein positives oder ein negatives Vorzeichen haben, und es ist wünschenswert, daß sie nur wenige Tausendstelgrade, jedenfalls weniger als 0.010° betrage; hohe Werte werden erhalten, wenn zu stark unterkühlt oder eine zu große Pastille verbrannt wurde.

Um den Betrag dieser Korrektur muß die Temperaturerhöhung in der Hauptperiode, d. i. die Differenz zwischen ϑ_n und ϑ_o , je nach deren Vorzeichen vergrößert oder verringert werden.

Vorher müssen aber noch, um den Wert von $\vartheta_n - \vartheta_o$ berechnen zu können, an den Thermometerablesungen die üblichen Korrekturen, u. zw. am bequemsten auf Grund der von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt (Charlottenburg bei Berlin) besorgten Überprüfung vorgenommen werden. Das sind

α) die Kaliberkorrektur, durch die den nicht zu vermeidenden Ungleichheiten im Kaliber der Kapillare Rechnung getragen wird;

β) die Gradwertkorrektur (*Ostwald-Luther, Grützmacher*¹⁾), die durch das dem Temperaturanstieg nicht ganz proportionale Verhalten jedes Quecksilberthermometers notwendig wird. Bei Verwendung eines metastatischen (z. B. *Beckmannschen*) Thermometers ist in der Gradwertkorrektur auch diejenige enthalten, die durch die bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Quecksilberfüllung erforderlich wird.

Also ist die wahre durch die Verbrennung erzeugte Temperaturerhöhung $T = \vartheta_n \text{ (korrig.)} - \vartheta_o \text{ (korrig.)} \pm \Delta t$.

Um aus dieser Temperaturerhöhung die produzierte Wärmemenge berechnen zu können, muß

1. die Menge des im Kalorimetergefäß befindlichen Wassers,
2. der sog. Wasserwert der Bombe bekannt sein, der (wie auf S. 677 ff., Kap. VI beschrieben ist) mittelst einer besonderen kalorimetrischen Verbrennung bestimmt werden muß. Die durch die Verbrennung erzeugte Wärme erhöht nämlich nicht nur die Temperatur des Kalorimeterwassers, sondern auch die Kalorimeterbestandteile (Bombe, Rührer, Gefäß etc.), die mit dem Wasser in Berührung kommen und die gleiche Temperatur mit dem Wasser haben. Es muß also die Wärmemenge bekannt sein, die

¹⁾ *W. Ostwald und R. Luther*, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen. II. Aufl. 1902. S. 291. Ferner: *Fr. Grützmacher*, Über Thermometer mit variabler Quecksilberfüllung. Zeitschrift für Instrumentenkunde. Bd. 16. S. 171 ff. (1896) und Nachtrag zu obiger Verhandlung. Ibidem. S. 200 ff.

zu dieser Temperaturerhöhung nötig ist; sie wird durch den sog. Wasserwert ausgedrückt. Den Wasserwert gibt diejenige Wassermenge an, die durch dieselbe Wärmemenge die gleiche Temperaturveränderung erleidet, wie die angeführten Bestandteile des Kalorimeters. Ist W das Kalorimeterwasser, W_b der Wasserwert der Bombe, so ist $(W + W_b) T$ die bei der Verbrennung entstandene Wärme.

Doch entspricht diese Wärme nicht ausschließlich der Verbrennungswärme der untersuchten Substanz; denn ein Teil derselben entsteht

- a) durch Verbrennung des Zündfadens (Baumwolle oder Eisendraht),
- b) durch die eingangs bereits erwähnte Bildung von Salpetersäure aus einem Teil des den komprimierten Sauerstoff beigemengten Stickstoffs.

Um diese beiden Werte muß die oben gefundene Wärmemenge W reduziert werden.

a) Hat man Eisendraht verwendet, so rechnet man pro 1 g Eisen 1615 Kalorien¹⁾ (nach *Berthelot*²⁾ 1650); hat man Baumwollfäden verwendet, so wird deren vorher ermittelter Verbrennungswert angesetzt.

Die Verbrennungswärme von Baumwoll-Zündfäden wird folgendermaßen bestimmt: Aus einem der Länge und dem Gewicht nach genau bestimmten Bündel von gleich langen und dicken, abgezählten Baumwollfäden werden etwa 0.75 g schwere Pastillen gepreßt und kalorimetrisch verbrannt. Aus dem Ergebnis der Verbrennung läßt sich leicht berechnen, wie groß die Verbrennungswärme eines Fadens von der erforderlichen Länge ist; sodann wird das Bündel in Stücke von dieser Länge geschnitten und aufbewahrt.

b) Da die Bildungswärme der in Wasser gelösten Salpetersäure (= Verbrennungswärme des Stickstoffs zu gelöster Salpetersäure) nach *Berthelot*²⁾ pro 1 g Salpetersäure 227 gr-Kalorien, pro 1 Grammmolekül, also 14.3 kg-Kalorien beträgt, so haben wir nur die am Ende des Versuches herausgespülte Flüssigkeit unter Verwendung eines auf Kohlensäure nicht reagierenden Indikators (z. B. Kongo) mit einer Normal- $\left(\text{am besten } \frac{n}{10}\right)$ Lauge zu titrieren, um die Menge der Salpetersäure und hieraus die bei ihrem Entstehen frei gewordene Wärmemenge berechnen zu können.

Da jedes 1 cm³ der bei der Titration z. B. verwendeten $\frac{n}{10}$ -Lauge die Anwesenheit $\frac{\text{Grammmolekül}}{10.000}$ der Salpetersäure anzeigt, so entspricht auch jedes 1 cm³ der $\frac{n}{10}$ -Lauge $\frac{14.3}{10.000}$ kg-Kalorien = 1.4 gr-Kalorien. Die Anzahl verbrauchter Kubikzentimeter der Lauge multipliziert mit 1.4 ist die aus verbranntem Stickstoff herrührende Wärmemenge. Oder aber man verwendet zur Titration $\frac{n}{14}$ -Lauge, d. h. solche, die 2.857 g Natronlauge oder 4.000 g

¹⁾ *Landolt-Börnstein*, Physikal.-chemische Tabellen. III. Aufl. S. 440 unter Nr. 38.

²⁾ *Berthelot*, Praktische Anleitung zur Ausführung thermochemischer Messungen. Übersetzt von G. Siebert, Leipzig 1893. S. 84.

Kalilauge im Liter gelöst enthält; jedes verbrauchte Kubikzentimeter dieser Lauge entspricht einer *gr*-Kalorie. Wenn die aus verbranntem Stickstoff entstandene Wärmemenge mit *St*, die aus dem verbrannten Zündfaden entstandene Wärmemenge mit *Z* bezeichnet wird, so ist die wahre Verbrennungswärme (*V*) der Substanz in Kalorien:

$$V = (W + Wb) T_{\text{kor.}} - (St + Z).$$

Was die Genauigkeit der Verbrennungen anbelangt, so läßt sich bei der Verbrennung von Pastillen, die aus einer homogenen Substanz gepreßt sind, eine Genauigkeit von 0·1—0·2% erreichen, bei der Verbrennung von nichthomogenen Körpern (Pulvergemischen) aber eine solche von 0·2—0·5%.

V. Beispiel einer kalorimetrischen Verbrennung.

Zu verbrennende Substanz: Getrocknetes Hühnereiweiß.

Gewicht der Pastille	0·8957 g
Gewicht des Kalorimeterwassers (<i>W</i>)	2358 „
Wasserwert der Bombe etc. (<i>Wb</i>).	342 „
Zimmertemperatur	21·0° C
Temperatur des Kalorimeterwassers nach der Verbrennung.	20·9° „

Temperaturablesungen an einem *Beckmannschen* Thermometer:

Vorperiode		Hauptperiode		Nachperiode	
Zeit	Grade	Zeit	Grade	Zeit	Grade
10° 2'	3·406	10° 7'	4·41	10° 11'	4·712
10° 3'	3·408	10° 8'	4·697	10° 12'	4·711
10° 4'	3·410	10° 9'	4·712	10° 13'	4·710
10° 5'	3·412	10° 10'	4·713	10° 14'	4·709
10° 6'	3·414			10° 15'	4·708

Hieraus $v = 0·002$
 $v' = -0·001$
 $\tau = 3·410$
 $\tau' = 4·710$
 $n = 4$
 $\vartheta_0 = 3·414$
 $v - v' = 0·003$
 $\tau' - \tau = 1·300$
 $n\tau = 13·640$
 $nv = 0·008$
 $\frac{\vartheta_0 + \vartheta_n}{2} = 4·0635$
 $\frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{9} = 0·1107$
 $\sum_{n=1}^1 \vartheta = 13·8190$

$$\begin{aligned} \text{Daher ist } \frac{v-v'}{\tau'-\tau} \left(\sum_{n=1}^1 \vartheta + \frac{\vartheta_0 + \vartheta_n}{2} + \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{9} - n\tau \right) - nv = \\ = \frac{0.003}{1.300} \cdot 4.35 - 0.008 = 0.010 - 0.008 = + 0.002^\circ \text{C.} \end{aligned}$$

Nach dem Prüfungsschein der Physikalisch-technischen Reichsanstalt beträgt die Kaliberkorrektion dieses Thermometers -0.0006 für die abgelesene Skalenstelle 3.414 und 0 für Skalenstelle 4.713 . Nach dieser ersten Korrektion beträgt daher die Temperatursteigerung $4.713 - 3.4134 = 1.2996^\circ \text{C}$. Der Gradwert der Teilung beträgt bei einer Temperatur von 21°C pro 1° des Thermometeranstieges 1.009°C ; der wahre Wert des oben berechneten Thermometeranstieges ist daher $1.2996 \times 1.009 = 1.3113^\circ \text{C}$. Hierzu kommt die oben berechnete Korrektion von $+0.002$ für den Wärmeaustausch (Δt); daher die wirkliche Temperaturerhöhung $= 1.3133^\circ \text{C}$ beträgt. Die produzierte Wärmemenge $(W + W_b) T$ ist also $(2358 + 342) 1.3133 = 3545.8 \text{ cal}$.

Davon sind in Abzug zu bringen:

a) für den verbrannten Baumwollfaden 16.8 cal.

b) für verbrannten Stickstoff, da bei der Titration

$8.5 \text{ cm } \frac{n}{10}$ -Lauge verbraucht wurden, $8.5 \times 1.4 = 11.9 \text{ cal}$.

Aus der Verbrennung der Pastille entstanden also

$3545.8 - (16.8 + 11.9) = 3517.1 \text{ cal}$.

Da die Pastille 0.8957 g wog, beträgt die gesuchte, auf

1 g der Substanz bezogene Verbrennungswärme . 3926.6 cal.

VI. Bestimmung des Wasserwertes.

Aus Kapitel V ist ersichtlich, daß der Wasserwert des Kalorimeters die Grundlage der Berechnung bildet; daher muß, um zuverlässige Werte zu erhalten, vor allem der Wasserwert des Kalorimeters auf das Genaueste bestimmt werden.

Zunächst läßt sich der Wasserwert aus dem Gewichte jedes einzelnen, an der Wärmeaufnahme beteiligten Bestandteiles der Bombe, des Kalorimetergefäßes etc. und deren spezifischen Wärmen berechnen.

Weit einfacher ist es aber, die Bombe und dadurch auch das Kalorimeterwasser mit einer gemessenen Wärmemenge zu erwärmen und die Temperaturerhöhung zu beobachten. In exakter Weise geschieht dies auf *Jäger* und *Steinwehrs*¹⁾ Vorschlag mittelst des elektrischen Stromes, der während einer genau festgestellten Zeitdauer durch einen um die Bombe gewickelten Konstantanstreifen läuft und ihn erwärmt; aus der Stärke, Spannung und Zeitdauer des Stromes sowie aus dem vorher genau festgestellten Widerstand des Konstantanstreifens wird die auf diese Weise zugeführte Wärmemenge berechnet. Leichter und einfacher ist es, den Wasserwert in der Weise zu bestimmen, daß man genau gewogene Mengen solcher chemisch

¹⁾ W. Jäger und H. v. Steinwehr, Bestimmung des Wasserwertes eines Berthelot'schen Kalorimeters in elektrischen Einheiten. Verhandl. d. deutschen physik. Gesellsch. Bd. 5, S. 50 (1903).

reiner Substanzen verbrennt, deren Verbrennungswärme genau bekannt ist. Die genauesten sind die von *Fischer* und *Wrede*¹⁾ mit einer nach *Jäger* und *Steinwehr* geeichten Bombe erhaltenen Werte, von denen einige nachstehend mitgeteilt sind, und zwar von solchen Substanzen, die man in zweckmäßiger Weise zur Eichung des Kalorimeters verwenden kann:

	Verbrennungswert pro 1 g
Naphtalin	9667·8 cal.
Benzoessäure	6354·9 „
Rohrzucker	3987·8 „

Aus diesen Substanzen müssen Pastillen gepreßt und die Verbrennung in allen Einzelheiten so ausgeführt werden, wie dies S. 666—671 beschrieben wurde.

Die Berechnung des Wasserwertes (Wb) gestaltet sich wie folgt:

Wenn V = die Verbrennungswärme der Pastille,

W = Kalorimeterwasser,

Wb = der gesuchte Wasserwert,

T = die korrig. Temperaturerhöhung,

St = Verbrennungswärme des Stickstoffes,

Z = Verbrennungswärme des Zündfadens,

so ist, wie wir S. 676 gesehen haben, $V = (W + Wb) T - (St + Z)$. hier-

aus ist $Wb = \frac{V + St + Z}{T} - W$.

VII. Beispiel einer Wasserwertbestimmung.

Zu verbrennende Substanz: durch Sublimation gereinigtes Naphtalin.

Gewicht der Pastille: 0·4440 g.

Gewicht des Kalorimeterwassers (W): 2400 g.

Zimmertemperatur 19° C

Temperatur des Kalorimeterwassers nach der Verbrennung 19° „

Die Berechnung ergab für Δt +0·0017° „

Für $\vartheta_n - \vartheta_0$ korrigiert nach Kaliber- und Gradwert . 1·5704° „

Die wahre Temperatursteigerung betrug daher 1·5721° „

Diese Temperatursteigerung wurde verursacht

a) durch die Verbrennung der Pastille. Da 1 g Naphtalin verbrannt 9667·8 Kalorien liefert, so lieferten

0·4440 g 4292·5 cal.

b) durch die Verbrennung des Baumwollfadens . . 16·8 „

c) durch die Verbrennung von Stickstoff; da bei der

Titration des Bombenspülwassers $1 \text{ cm}^3 \frac{n}{10}$ Lauge

verbraucht wurde, sind auf dieser Weise entstanden

$1 \times 1·4 =$ 1·4 „

Die Summe der Verbrennungswärmen betrug daher . . 4310·7 cal.

¹⁾ *E. Fischer* und *F. Wrede*, l. c. siehe Nr. 12.

Davon entfallen auf die Erwärmung des Kalorimeterwassers

$$2400 \times 1.5721 = 3773 \text{ cal.}$$

Also wurden zur Erhöhung der Temperatur der Kalorimeterbestandteile (Bombe, Gefäß etc.) um 1.5721°C

$$\text{verwendet } 4310.7 - 3773.0 = 537.7 \text{ „}$$

Um ihre Temperatur um 1°C zu erhöhen, sind demnach

$$\text{nötig } 537.7 : 1.5721 = 342.0 \text{ „}$$

Der Wert von 342 Kalorien ist die Eichzahl des Kalorimeters oder der Wasserwert, so genannt, weil diese Zahl, wie S. 675 bereits erwähnt war, auch die Wassermenge angibt, die durch dieselbe Wärmemenge die gleiche Temperaturveränderung erleidet, wie die angeführten Bestandteile des Kalorimeters.

Zweckmäßig ist es, die Wassermenge so zu wählen, daß $W + W_b$ eine runde Zahl ergeben (s. S. 676: $2358 + 342 = 2700$).

Um sich die Mühe des häufigen Gewichtauflegens zu ersparen, ist es von Vorteil, das mit der ermittelten Menge Wassers beschickte Kalorimetergefäß mit einem Gegengewicht (z. B. Schrotkörner in einem Pulverglas mit eingeschliffenem Glasstopfen) auszutariieren: auf diesem Gegengewicht aber das Gewicht des Kalorimetergefäßes sowohl wie das des eingefüllten Wassers gesondert zu notieren. Die Wägungen müssen auf 0.1 g genau sein.

B. Spezielles.

(St. Weiser.)

I. Verbrennung fester Substanzen.

Diese werden in der Regel als Pastillen verbrannt, wozu aber die meisten vorbereitet werden müssen. Dies besteht darin, daß man feuchte Substanzen zunächst auf dem Wasserbade oder noch besser im Vakuum bei ca. 60°C trocknet, dann 12—24 Stunden lang, nur vor Staub geschützt, bei Zimmertemperatur stehen läßt und in diesem lufttrockenen Zustand wägt, nun erst grob zerkleinert, dann in einem Mörser oder in einer Mühle pulverisiert. Das meistens durchaus inhomogene Pulver wird innig vermischt und schließlich daraus Pastillen gepreßt. Diese werden gewogen aufbewahrt.

Es gibt fettreiche Substanzen, z. B. Eidotter oder fettreiche Samen, die bei einigermaßen starkem Pressen flüssiges Fett austreten lassen, das bei seinem hohen Verbrennungswert unberechenbare Versuchsfehler bedingen würde; aus solchen Substanzen dürfen nur lockere Pastillen bei ganz geringem Druck gepreßt werden.

Es soll zuweilen der Verbrennungswert von Substanzen bestimmt werden, die in der oben beschriebenen Weise sich nicht entzünden. Man bedeckt in diesem Falle die Pastille mit einer genau abgewogenen Hilfspastille aus leicht entzündlichem Material von bekanntem Verbrennungswert (Kampfer, Naphtalin) und sichert sich auf diese Weise ein glattes Mitverbrennen der zu bestimmenden Substanz. Selbstverständlich muß der Verbrennungswert der Hilfspastille vom Endresultat abgezogen werden.

Zu den schwer verbrennlichen Substanzen gehören namentlich Substanzen, denen viel anorganische Salze beigemengt sind, doch muß bemerkt werden, daß einer von uns (Hári¹⁾) Eiweißpulver, dem 25% Kochsalz beigemengt war, ohne Hilfspastille stets glatt verbrennen sah.

In biochemischen Arbeiten handelt es sich meist um die Verbrennung folgender fester Körper:

- a) Futter- oder Nahrungsmittel.
- b) Exkrete (Kot) oder Abfälle (Haare).
- c) In speziellen Fällen auch Organe oder Organteile oder ganze Pflanzen- oder Tierleiber.

a) Futter- oder Nahrungsmittel.

1. Fleisch. Vom rohen oder gekochten und in der Regel zur Verfütterung bereits in der Fleischmühle zerkleinerten Fleische werden zirka 100 g abgewogen, am Wasserbad oder im Vakuum getrocknet, nach 24 Stunden in lufttrockenem Zustande wieder gewogen und pulverisiert. Die aus dem Pulver gepreßten Pastillen sollen 0·70—0·80 g schwer sein.²⁾

2. Fette werden in geschmolzenem Zustande in das Verbrennungschälchen gefüllt und darin erstarren gelassen. Bei seinem hohen Verbrennungswert soll nicht mehr als 0·5 g Fett verbrannt werden.

3. Von Brotarten werden ca. 50 g abgewogen, getrocknet, lufttrocken wieder gewogen und gemahlen. Man befreit das Mehl durch ein feines Sieb von groben Bröckelchen, die dann noch einmal vermahlen und mit der Hauptmasse vereinigt werden. Käufliches „Hundebrot“ ist hinlänglich trocken, um ohne weiteres pulverisiert werden zu können. Aus dem Brotmehlpulver werden 0·8—1·0 g schwere Pastillen gepreßt.

4. Von Stroh- oder Heuarten werden zunächst 1—2 kg grob zerkleinert, in einer Porzellanschale gewogen, sodann im Vakuum getrocknet, 24 Stunden lang im Zimmer stehen gelassen, wieder gewogen und pulverisiert. Das Pulver wird durch ein 1 mm-Sieb von Bruchstücken, von Blattstielen, Blattrippen etc. getrennt; diese werden noch einmal vermahlen und mit dem Hauptanteil vereinigt, sodann aus dem Pulver ca. 1 g schwere Pastillen gepreßt.

5. Reife Körner und Samen sowie deren Präparate können ohne weitere Trocknung vermahlen werden; aus ihrem Pulver werden je nach dem Fettreichtum 0·6—1·0 g schwere Pastillen gepreßt. Aus fettreichen Samen, ferner Ölkuchen etc. dürfen Pastillen nur bei ganz gelindem Druck gepreßt werden.

¹⁾ Paul Hári, Über die Wärmetönung der Pepsinverdauung des Eiweißes. *Pflügers Archiv*. Bd. 121. S. 459.

²⁾ Das gilt für den Fall, daß die S. 662 beschriebene große Bombe und ca. 2 kg Kalorimeterwasser verwendet werden.

b) Kot, Haare.

1. Kot. Von dem in Stoffwechselversuchen in der gewohnten Weise quantitativ gesammelten Kot wird ein aliquoter Teil genau gewogen, getrocknet, im lufttrockenen Zustand wieder gewogen und pulverisiert. Nun ist aber das Eintrocknen von Kot der meisten Tiere erfahrungsgemäß (*Kellner*¹⁾ mit einem Verlust an N (größtenteils in Form von Ammoniak), damit auch mit einem Verlust energiehaltigen Materials verbunden; er ist sehr gering beim Hammel, etwas größer beim Ochsen und recht bedeutend bei allen anderen darauf untersuchten Säugetieren. (Näheres hierüber bei *Zaitschek*.²⁾ Um diesen Stickstoff- und Energieverlust möglichst zu verhüten, kann dem Kot je nach dessen Menge 10—20 cm³ einer 10%igen Lösung von Weinsäure bis zur entschieden sauren Reaktion zugesetzt werden. Das Eintrocknen geschieht erst auf dem Wasserbad, dann im Vakuum-trockenschrank.

Da aber auch der Zusatz von Weinsäure den Stickstoff- und damit den Energieverlust nicht vollständig verhüten kann, muß der Stickstoffverlust durch vergleichende Stickstoffbestimmungen im frischen und im eingetrockneten Kot festgestellt werden und der aus der Verbrennung der Kotpastille berechnete Verbrennungswert pro 1 g des Stickstoff- (hauptsächlich Ammoniak-) Verlustes um 6.5 Kalorien vergrößert und pro 1 g der zugeführten Weinsäure um 1.866 Kalorien verringert werden. Die Kotpastillen sollen 0.8—1.0 g schwer sein.

2. Aus ausgefallenen Haaren, die vom Boden des Stoffwechselkäfigs gesammelt werden, preßt man ohne jede weitere Vorbereitung 0.70—0.80 g schwere Pastillen.

c) Organe, Organteile etc.

Bei der Verschiedenartigkeit der Gewebe, aus denen Organe und ganze Tierleiber aufgebaut sind, muß ganz besonders auf exakte Mischung des aus der getrockneten Substanz hergestellten Pulvers geachtet werden. Wegen des hohen Fettgehaltes gewisser Organteile (z. B. Eidotter) muß das Pressen von Pastillen sehr vorsichtig vorgenommen werden. Beim Eintrocknen von Flüssigkeiten (z. B. Bakterienaufschwemmungen, Verdauungsgemischen) muß auf das Entweichen von organischen, also energiehaltigen Verbindungen geachtet werden.

II. Verbrennung von Flüssigkeiten.

a) Brennbare Flüssigkeiten können einfach ins Platinschälchen gegossen und so verbrannt werden; sollten sie sehr flüchtig sein, könnte die

¹⁾ O. Kellner, Untersuchungen über den Stoff- und Energieumsatz volljähriger Ochsen bei Erhaltungsfutter. Landwirtschaftl. Versuchsstat. Bd. 47. S. 288 (1896). Ferner: Untersuchungen über den Nahrungs- und Energiegehalt volljähriger gemästeter Ochsen. Landwirtschaftl. Versuchsstat. Bd. 50. S. 256 (1898).

²⁾ Zaitschek, Zur Methodik der Bestimmung des Stickstoff- und Eiweißgehaltes der Fäzes. Pflügers Archiv. Bd. 98. S. 595 ff. (1903).

von *Longuinine*¹⁾ empfohlene Methode versucht werden. Die Flüssigkeit wird in ein enges zylindrisches Platingefäß gegossen, in dessen Lumen ein Asbestdocht hineinragt; die durch einen feinen Platindraht vermittelte Verbrennung erfolgt glatt, wenn auch etwas langsamer.

b) von wässerigen Lösungen kommt in erster Linie der Harn in Betracht, dessen Energiegehalt einen nicht unbeträchtlichen Bruchteil der aus dem Tierkörper ausgeführten Energie ausmacht.

Zur Verbrennung muß der Harn vorher eingetrocknet werden; da es aber in der Regel nicht möglich ist, den Harn ganz frisch aufzuarbeiten, muß er bis dahin vor Zersetzung bewahrt werden. Dies geschieht am besten mit Toluol oder einem größeren Thymolkriställchen. Ein Zusatz von gepulvertem Thymol ist zu vermeiden, da es geschehen kann, daß dieses dem Harn beigemischt bleibt, sich beim Eindampfen nicht völlig verflüchtigt und dann mit dem Harn mitverbrannt wird.

Die früher geübte Methode, eine größere Harnmenge einzudampfen und einen aliquoten Teil des festen Rückstandes zu verbrennen, wird heute kaum mehr verwendet. Man dampft von konzentriertem Harn 10 cm³, von dünnerem Harn 15–20 cm³, von Kinder- oder Vegetarianerharn 30–50 cm³ ein und verbrennt.

*Zaitschek*²⁾ empfiehlt, statt der großen Bombe die S. 662 erwähnte kleinere Bombe zu verwenden, wobei 5 cm³ normalen Menschen- oder Tierharns genügen, um eine entsprechende Temperaturerhöhung zu erzielen.

Das Eindampfen des Harns kann α) im Verbrennungsschälchen selbst oder aber β) auf den *Kellnerschen* Zelluloseblöckchen geschehen.

ad α) Am besten wäre es, die genannte Harnmenge im Verbrennungsschälchen auf einmal einzudampfen; da dies aber bei dem geringen Fassungsraum (5 cm³) des Schälchens nicht möglich ist, muß das Eindampfen portionsweise erfolgen. Dies kann man um so eher tun, da es, wie *Zaitschek*²⁾ gefunden hat, hinsichtlich des sofort zu besprechenden Stickstoffverlustes gleich ist, ob dieselbe Harnmenge auf einmal oder in mehreren Portionen eingedampft wird; der Stickstoffverlust wird nämlich nur in sehr geringem Grade dadurch gesteigert, daß bereits eingetrockneter Harn bei der neuerlichen Zugabe von Harn wieder gelöst und dann wieder eingedampft usw. wird.

ad β) Beim *Kellnerschen*³⁾ Verfahren, das ursprünglich für sehr salzreiche und darum schlecht verbrennende Ochsenharn angegeben war, werden kleine Zelluloseblöckchen (von Schleicher und Schüll eigens hierzu angefertigt) vorher bei 102° C getrocknet und gewogen. Nun füllt man den Harn in Tropfgläschen, wägt dasselbe, stellt die Blöckchen in je eine Porzellanschale und tropft vom Harn so viel auf die Blöckchen, als diese aufnehmen, ohne daß der Boden der Schale benetzt würde. Die nassen

¹⁾ *Longuinine*, l. c. S. 74.

²⁾ *A. Zaitschek*, Zur Bestimmung des Energiegehaltes im Harn. *Pflügers Archiv*. Bd. 121. S. 550 (1908).

³⁾ *O. Kellner*, l. c. Bd. 47. S. 296.

Blöckchen trocknet man bei 60° C, womöglich im Vakuum, und wiederholt das Auftropfen und Eintrocknen so lange, bis die gewünschte Harnmenge in das Blöckchen gebracht ist.

Bei der Berechnung der Resultate werden für die Verbrennungswärme von 1 g Zellulose 4206 . 4 cal. in Rechnung gesetzt.

Eine besondere Berücksichtigung verdient der Umstand, daß beim Eindampfen des Harns Zersetzungen stattfinden, wobei ein Energieverlust eintritt. Als Maß dieser Zersetzung wird allgemein der Stickstoffverlust betrachtet, der beim Eindampfen beobachtet wird. Der diesem Stickstoffverlust entsprechende Energieverlust wird von verschiedenen Autoren auf verschiedene Weise berechnet.

Nach *Rubner*¹⁾ stammt der beim Eindampfen verloren gegangene Stickstoff aus zersetztem Harnstoff; daher *Rubner*, dem Energiegehalt von 1 g Harnstoff entsprechend, als Korrektion für 1 g verlorenen Stickstoffs 5407 gr-Kal. berechnet, die der tatsächlich gefundenen Wärmemenge hinzugerechnet werden müssen. Nach *Krummacher*²⁾ ist die Quelle des Energieverlustes das im Harn enthaltene Ammoniak; dementsprechend setzt *Krummacher* als Korrektion für 1 g verlorenen Stickstoffs 6.5 kg-Kal. in Rechnung. *Frentzel*³⁾ hält die Größe des Energieverlustes proportional dem Stickstoffverlust und berechnet die Korrektion aus der Menge des verlorenen Stickstoffs mittelst der kalorischen Quotienten $\frac{\text{Kal.}}{\text{N}}$.

Die Bestimmung des Stickstoffverlustes erfolgt so, daß man vom Harn genau dieselbe Menge und genau unter den Umständen, wie dies als Vorbereitung für die Verbrennung geschah, eindampft, im Trockenrückstand den Stickstoff bestimmt und dieses Ergebnis mit dem der ursprünglichen Stickstoffbestimmung in frischem Harn vergleicht. Nach *Farkas* und *Korbuly*⁴⁾ ist es für das Endergebnis gleich, ob man die Korrektion nach *Rubner* oder nach *Krummacher* vornimmt; die *Frentzelsche* Korrektion dürfte für viele Fälle mit hohem $\frac{\text{Kal.}}{\text{N}}$ -Wert zu hoch gegriffen sein.

Die Erfahrungen über die beiden erwähnten Methoden des Eintrocknens sind verschieden. Nach *K. Farkas* und *M. Korbuly* soll das Eintrocknen im Vakuum, bei Zimmertemperatur, ohne Zelluloseblöckchen und ohne irgend welchen Zusatz erfolgen. *A. Steyrer*⁵⁾ empfiehlt hingegen die

¹⁾ *Max Rubner*, Kalorimetrische Untersuchungen. Zeitschrift f. Biolog. Bd. 21. (N. F. Bd. 3.) S. 292 (1885).

²⁾ *Otto Krummacher*, Beiträge zur Frage nach dem Nährwert des Leims. Zeitschrift f. Biolog. Bd. 42. (N. F. Bd. 24.) S. 246 (1901).

³⁾ *Johannes Frentzel* und *Nasupro Toriyama*, Verbrennungswärme und physiologischer Nutzeffekt der Nährstoffe. II. Mitteilung. Arch. f. Anat. und Physiolog. 1901. S. 499.

⁴⁾ *Koloman Farkas* und *Michael Korbuly*, Kritisch-experimentelle Studien über Kalorimetrie des Harnes. Pflügers Archiv. Bd. 104. S. 564 (1909).

⁵⁾ *A. Steyrer*, Über den Stoff- und Energieumsatz bei Fieber, Myxödem und Morbus Basedowii. Zeitschr. f. exper. Pathol. und Ther. Bd. 4. S. 730 (1907).

Kellnerschen Zelluloseblöckchen und trocknet sie in einem von ihm konstruierten Apparat bei 36—39° C mit durchstreichender verdünnter Luft ein.

Wir trocknen, so wie es der eine (*Weiser*) von uns im Laboratorium des Prof. *Durig* gesehen hat, in einem, mit konzentrierter Schwefelsäure beschickten, evakuierbaren Exsikkator, in den wir neben das Platinschälchen mit dem Harn ein Uhrglas mit etwas Äther hineinstellen. Nach der Evakuuation ist der ganze Hohlraum des Exsikkators mit Ätherdämpfen gefüllt; wenn diese von der Schwefelsäure absorbiert werden, entsteht ein Vakuum von nur wenigen Millimetern Quecksilberdruck, das durch ein mit Hg beschichtetes Manometer kontrolliert werden kann.

Beim Eintrocknen des Harns achte man darauf, daß die ganze Harn-trockensubstanz möglichst am Boden des Verbrennungsschälchens sich befinde; es ist zweckmäßig, die an der Wand des Schälchens haftende, angetrocknete Masse mit einigen Tropfen lauwarmen Wassers auf den Boden zu spülen und noch einmal einzudampfen. Durch dieses Verfahren verhütet man zweckmäßig ein unvollkommenes Verbrennen des eingetrockneten Harnes. Sollten bei der Verbrennung unverbrannte Kohlenteilchen zurückgeblieben sein, so kann die Verbrennung noch gerettet werden, falls die Menge jener nicht zu groß ist. Um sie zu bestimmen, löst man den Verbrennungsrückstand in warmer, verdünnter Salzsäure; filtriert die Lösung durch einen mit Asbest beschickten, im Muffelofen geblühten und dann gewogenen *Gooch'schen* Tiegel, wäscht mit destilliertem Wasser, trocknet bei 105° C und wägt; dann glüht man durch 2—3 Stunden im Muffelofen und wägt wieder. Der Gewichtsverlust ergibt die Menge der Kohle, deren Wärmewert dann der vorher erhaltenen Verbrennungswärme hinzuaddiert wird.

c) Bei der Verbrennung von Milch muß man besonders darauf bedacht sein, sie vor der Entnahme der Probe — 5 cm³ dürften in der Regel genügen — gut durchzumischen. Bei Außerachtlassen dieses Umstandes können grobe Fehler entstehen. In der Regel bildet sich beim Eindampfen eine papierdünne, unten hohle Kruste, die brückenartig den ganzen Hohlraum des Schälchens überspannt; ein anderer Teil des Trockenrückstandes bedeckt dessen Boden. Es ist nicht nötig, die beiden Teile etwa durch Eindrücken der Kruste zu vereinigen; man durchsticht diese mit einem Platindraht und führt den Baumwollfaden durch die hierbei entstandene Öffnung auf den Grund des Schälchens: wenn der Faden entflammt, entzündet er sowohl die obere Kruste, wie den am Boden befindlichen Rückstand.

Stehen nur geringe Mengen von Milch, z. B. 1—2 cm³, zur Verfügung, dürfte sich auch hier die oben erwähnte kleine Bombe eignen.

* * *

Zum Schlusse noch einige Worte über das Gebiet, auf welchem die kalorimetrischen Verbrennungen in der Biochemie bisher angewendet wurden.

Am häufigsten dienen sie, wie schon eingangs erwähnt war, als indirekte Kalorimetrie zur Feststellung der Energiebilanz der Stoffwechsel-

vorgänge (hauptsächlich von *Rabiner* und *O. Kellner* eingeführt), die sie nur dann vollständig zu ermitteln gestatten, wenn gleichzeitig der Stickstoff- und Kohlenstoff- und wenn möglich auch der Wassernumsatz bestimmt werden.

Kalorimetrisch werden in solchen Versuchen alle Einnahmen sowie Kot und Harn untersucht, wobei auch stets der Umstand in Betracht gezogen werden muß, daß energiehaltige gasförmige Stoffwechselprodukte (Methan bei den Pflanzenfressern) mit der ausgeatmeten Luft ausgeschieden werden können.

Auch spezielle Fragen der Energiebilanz lassen sich durch kalorimetrische Verbrennungen entscheiden: so kann man z. B. die Menge der chemischen Energie bestimmen, die während der embryonalen Entwicklung im Ei verbraucht wird, wenn man den Energiegehalt unbebrüteter und bebrüteter Eier vergleicht (*Tanql*¹⁾. Ebenso läßt sich der Verbrauch von chemischer Energie in Bakterienkulturen feststellen (*Tanql*²⁾. Dasselbe Prinzip wurde auch bei der Bestimmung der Wärmetönung verschiedener Enzymreaktionen angewendet, d. h. zur Ermittlung jener Menge von chemischer Energie, die bei den Fermentprozessen in Wärme umgewandelt wird (*v. Lengyel*³⁾, *Hári*⁴⁾).

¹⁾ *F. Tanql*, Beiträge zur Energetik der Ontogenese. I. Mitteilung. Die Entwicklungsarbeit im Vogelei. *Pflügers Archiv*. Bd. 93. S. 327 (1903).

²⁾ *F. Tanql*, Beiträge zur Energetik der Ontogenese. II. Mitteilung. Über den Verbrauch an chemischer Energie etc. *Pflügers Archiv*. Bd. 93. S. 473 (1903).

³⁾ *R. v. Lengyel*, Einige Versuche über die Wärmetönung der Pepsinverdauung des Eiweißes. *Pflügers Archiv*. Bd. 115. S. 7 (1906).

⁴⁾ *Paul Hári*, Über die Wärmetönung der Trypsinverdauung des Eiweißes. *Pflügers Archiv*. Bd. 115. S. 11 (1906). Ferner: Über die Wärmetönung der Pepsinverdauung des Eiweißes. *Pflügers Archiv*. Bd. 121. S. 459 (1908).

Methoden zur Enteiweißung von eiweißhaltigen Flüssigkeiten.

Von P. Rona.

Die Enteiweißung eiweißhaltiger Flüssigkeiten ist bei physiologischen Arbeiten eine der häufigst ausgeführten Manipulationen. Die Abscheidung von Eiweiß wird natürlich immer dann vorgenommen werden, wenn man über die Menge und Natur der in den zu untersuchenden Flüssigkeiten gelösten Eiweißkörper Aufschluß erhalten will. Sehr wichtig ist ferner eine vollständige Abscheidung der Eiweißkörper dann, wenn man auf eventuelle, den Eiweißkörpern näher oder ferner stehende Eiweißderivate in der Flüssigkeit fahndet. Da diese Eiweißabkömmlinge die allgemeinen Eiweißreaktionen noch mehr oder weniger geben, andererseits ihre Isolierung oft wegen der geringen Mengen, in denen sie im besten Falle in den Körperflüssigkeiten vorkommen, nicht möglich ist, so ist man vielfach darauf angewiesen, ihre Gegenwart aus allgemeinen Reaktionen, die auch die Eiweißkörper geben, zu erschließen. Der positive Ausfall der Reaktion ist daher nur bei sicherer Abwesenheit der Eiweißkörper verwertbar. Eine vollständige Entfernung von Eiweiß aus einer Lösung ist schließlich dann erforderlich, wenn die Gegenwart der Eiweißsubstanzen gewisse Reaktionen stört, die zur Bestimmung anderer Substanzen, wie z. B. Zucker, ausgeführt werden müssen.

Zur Entfernung der Eiweißkörper aus einer Lösung können natürlich sämtliche Methoden angewendet werden, die zu ihrer Abscheidung führen. Je nachdem man jedoch mit der Enteiweißung bestimmte Ziele verfolgt, ergibt sich eine große Mannigfaltigkeit der Verfahren. Da durch die verschiedenen Methoden meist neben der Ausscheidung von Eiweiß noch andere Körper mitgefällt werden, außerdem die Flüssigkeit in ihrer Zusammensetzung, Reaktion usw. eine Veränderung erleidet, die dem gewünschten Zweck förderlich oder hinderlich sein kann, muß von Fall zu Fall geprüft werden, welche Methode gerade am besten entspricht. Es wäre kaum durchführbar, alle überhaupt möglichen Wege zur Enteiweißung anzuführen: im folgenden sei nur versucht, außer einigen allgemeinen Gesichtspunkten die am häufigsten angewandten zu erwähnen.

Die allgemeinste Verwendung findet die Koagulation der Eiweißkörper in der Siedehitze. Dabei muß man auf schwach saure Reaktion und Anwesenheit von Salzen (falls solche nicht in genügender Menge in der Flüssigkeit vorhanden sind) achten. Die Reaktion darf nur schwach

sauer sein; bei dem geringsten Überschuß von Säure bildet sich lösliches Acidalbumin, und die Abscheidung des Eiweißes wird unvollständig. Gegenwart von Salzen befördert die Fällung, da das denaturierte Eiweiß durch das Elektrolyt gefällt wird.¹⁾ Man arbeitet daher nach *Cohnheim*²⁾ am besten so, daß man zu der zu koagulierenden Flüssigkeit Chlornatrium oder ein anderes Neutralsalz zusetzt; dann kann ruhig ein Überschuß von Essigsäure zugesetzt werden. Die Gefahr einer tiefgehenden Veränderung der Eiweißkörper während des kurzen Kochens in der schwach sauren Lösung soll nicht vorhanden sein. So gut verwendbar die Methode zur Enteiweißung von Organflüssigkeiten, eiweißhaltigem Harn und ähnlichem ist, so versagt sie bei der Enteiweißung des Blutes sehr oft. Man verfährt dabei so, daß man das mit 2—5% iger Kochsalzlösung zehn- bis zwölffach verdünnte Blut bei schwach essigsaurer Reaktion unter lebhaftem Umrühren aufkocht, oder man gießt das Blut in dünnem Strahl in die entsprechende Menge siedende, schwach essigsaurer Kochsalzlösung. Da die Eiweißkörper einen Teil der Säure binden, muß durch weiteres Hinzufügen von Essigsäure die schwach saure Reaktion aufrecht erhalten werden. Sehr große Mengen der eiweißhaltigen Flüssigkeit können in kürzester Zeit aufgekocht werden, wenn mittelst eines Bleirohrs überhitzter Wasserdampf durch die Flüssigkeit geleitet wird.

Von den Fällungsmitteln, die bei der Entfernung des Eiweißes angewendet werden, ist zunächst der Alkohol zu nennen. So hat, um ein Beispiel anzuführen, *J. G. Otto*³⁾ das direkt aus der Ader kommende Blut, um es für die nachträgliche Zuckerbestimmung vorzubereiten, in einem großen Überschuß von absolutem Alkohol aufgefangen. Die Eiweißkörper werden dabei nicht sofort denaturiert, sondern behalten einige Zeit ihre Löslichkeit im Wasser. *S. B. Schryver*⁴⁾ kocht das vorher mit dem gleichen Gewicht wasserfreien Natriumsulfats getrocknete Serum eine halbe Stunde mit absolutem Alkohol am Rückflußkühler. Der Alkohol wird dann dekantiert, das zurückgebliebene Pulver mit 300—400 cm³ Wasser auf dem Wasserbad erwärmt. Das Na₂SO₄ und die nicht koagulierten Eiweißkörper gehen in Lösung.

Viel benutzte Fällungsmittel sind die Schwermetallsalze: Quecksilberchlorid, Eisenchlorid, Eisenacetat, Kupfersulfat, Kupferacetat, Bleiacetat, Zinkacetat, Uranylacetat u. a. m. — Auf einige häufig angewandte Methoden, die auf der fällenden Eigenschaft dieser Stoffe beruhen, werden wir unten zurückkommen, hier mögen nur einige Vorschriften bei den

¹⁾ Vgl. hierzu *O. Cohnheim*, Chemie der Eiweißkörper. 2. Aufl. S. 130 (1904) und *P. Rona*, Allgemeine Chemie der Eiweißkörper im Handbuch der Biochemie von *C. Oppenheimer*. Bd. 1. S. 244 (1908).

²⁾ *O. Cohnheim*, Die Umwandlung des Eiweißes durch die Darmwand. Zeitschr. f. physiol. Chemie. Bd. 33. S. 451 (1901).

³⁾ *Jac. G. Otto*, Über den Gehalt des Blutes an Zucker und reduzierenden Substanzen unter verschiedenen Umständen. *Pflügers Archiv*. Bd. 34. S. 393 (1885).

⁴⁾ *C. B. Schryver*, Studies in the chemical dynamics of animal nutrition. The Biochemical Journal. Vol. 1. p. 123 (1906).

Arbeiten mit denselben, die von *H. Schjerning*¹⁾ ausgearbeitet sind, zur allgemeinen Orientierung ihren Platz finden, obgleich keineswegs nur diese Bedingungen zum Ziele führen.

Die Ausführung der Fällungen muß in sauer reagierender Lösung geschehen; eine neutral reagierende Eiweißlösung muß man zuerst mit der Säure des Fällungsmittels neutralisieren. Die Eiweißlösung muß genügend (auf etwa 0.5% Eiweißgehalt) verdünnt werden; sie muß auch bei der Fällung mit Zinnchlorür, Bleiacetat, Ferriacetat genügende Mengen von Elektrolyten enthalten. Für die einzelnen Fällungen wäre folgendes zu beachten.

Fällung mit Bleiacetat. (Die Bleiacetatlösung enthält ca. 10% normales Bleiacetat und 10—12 Tropfen 45%ige Essigsäure pro Liter.) Zu 25 cm³ Proteinlösung wird eine passende Menge (für Eialbumin ca. 0.2 cm³, für Milch 4—5 cm³) Bleiacetat zugesetzt. Von diesem muß soviel zugefügt werden, daß der Niederschlag sich sammelt und das klare Filtrat noch Blei enthält. Ein größerer Überschuß an Bleiacetat ist jedoch zu vermeiden, da sonst ein Teil des Niederschlages wieder aufgelöst wird. Nach dem Zusatz von Bleiacetat (bei aschearmem Eiweiß ist ein vorheriger Zusatz von Natriumphosphatlösung nötig) wird aufgeköcht, filtriert und mit kaltem Wasser gewaschen. Der Bleiniederschlag ist in der Fällungsflüssigkeit etwas löslich.

Fällung mit Mercurichlorid. (5%ige Lösung.) In 25 cm³ Proteinlösung werden ca. 5 cm³ Quecksilberchloridlösung gesetzt. Die Mischung wird mehrere Stunden (4—20) bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Der Niederschlag wird dann auf einem Filter gesammelt und mit einer kalten, ca. 0.5% haltigen Mercurichloridlösung ausgewaschen. Beim Abdestillieren mit Kjeldahl ist auf die Mercuriamidverbindungen Rücksicht zu nehmen. Mercurinitrat, das von *G. Patein*²⁾ zum Klärungsmittel bei der polarimetrischen Untersuchung des Harns vorgeschlagen wurde, entfernt gleichzeitig die Eiweißkörper, wie auch Peptone und Gallenfarbstoffe (gleichwie Bleiacetat; nicht β -Oxybuttersäure und Homogentisinsäure). Behufs Fällung bereitet man die Mercurinitratlösung auf folgende Weise: In eine geräumige Porzellanschale werden 160 cm³ konzentrierter HNO₃ (sp. Gew. 1.39) und in kleinen Portionen

¹⁾ *H. Schjerning*, Methode zur quantitativen Bestimmung der verschiedenen Proteinindividuen in Bierwürze und anderen Proteinlösungen. Zeitschr. f. analyt. Chemie. Bd. 37. S. 413 (1898). Beiträge zur Chemie der Proteinfällungen. Ebenda. Bd. 36. S. 643 (1898). Bd. 37. S. 73 (1908). Einige kritische Untersuchungen über die quantitativen Fällungsverhältnisse verschiedener Proteinfällungsmittel. Zeitschr. f. analyt. Chemie. Bd. 39. S. 545 (1900). Vgl. auch *B. Laszczyński*, Über das Vorkommen eines peptonisierenden Enzyms im Malz und Versuche zur Trennung der stickstoffhaltigen Bestandteile im Malz, Würze und Bier. Zeitschr. f. d. ges. Brauw. Bd. 22. S. 123, 140 (1899).

²⁾ *G. Patein* und *E. Dufau*, Die Bestimmung des Zuckers im Harn von Diabetikern. Journ. Pharm. Chim. (6.) Vol. 10. p. 433; Chem. Zentralblatt. 1900. I. S. 69. (Vgl. auch Compt. rend. de l'Acad. des sciences. T. 128. p. 375. 1899.) Siehe auch die Arbeit von *A. C. Andersen*, Über die *Bangsche* Methode der Zuckerbestimmung und ihre Verwendung zur Harnzuckerbestimmung. Biochem. Zeitschr. Bd. 15. S. 76 (1908).

lichen darin, daß man 1 g durch 1 mm Sieb geriebene Pflanzensubstanz mit 100 cm³ Wasser übergießt, bis zum Sieden erhitzt und, nachdem die Flüssigkeit halb erkaltet ist, mit etwas (0.3—0.4 g) Cu(OH)₂ versetzt. Ist die mit dem Cuprihydroxyd versetzte Flüssigkeit kalt geworden, so filtriert man sie durch ein stickstofffreies Filter und bestimmt den Stickstoffgehalt des mit Wasser gewaschenen Niederschlages nach *Kjeldahl*.

Bei der Fällung der Albumosen mit Zinksulfat fügt man vorteilhaft zu 100 cm³ der Eiweißlösung 2 cm³ H₂SO₄ (1 Vol. konz. H₂SO₄, 4 Vol. Wasser). Die angesäuerte Lösung wird in der Kälte mit feingepulvertem Zinksulfat gesättigt, das Gemisch 24 Stunden stehen gelassen.¹⁾

Sehr häufig werden die sog. Alkaloidreagenzien, Gerbsäure, Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, ferner Jodjodwasserstoffsäure, Jodwismut-, Jodkadmium-, Jodquecksilberjodwasserstoffsäure, dann Ferrocyanwasserstoffsäure, Trichloressigsäure, Pikrinsäure, Asaprol, zur Enteiweißung benutzt. Bei der Fällung mit Gerbsäure wird die Eiweißlösung zuerst mit ein wenig MgSO₄ versetzt, mit Essigsäure angesäuert und dann mit einer geringen Menge — ein größerer Überschuß ist zu vermeiden — 10%iger Gerbsäurelösung versetzt. *Cathcart* und *Leathes*²⁾ verfahren in Anlehnung an *Hedin* bei der Enteiweißung des Blutes mittelst Gerbsäure auf die Weise, daß sie zu 20 cm³ Blut 25 cm³ einer 20%igen Gerbsäurelösung, die zugleich 5% Essigsäure enthält, hinzufügen; man läßt die Mischung 24 Stunden in einer geschlossenen Flasche stehen. Die „Albumosen“ werden von Gerbsäure alle gefällt, der Gerbsäureniederschlag der „Protalbumose“ ist jedoch im Überschuß löslich. In konzentrierter Lösung von Pepton erzeugt Gerbsäure eine in Essigsäure lösliche Fällung.³⁾ — Bei der Bestimmung des Gesamteiweißgehaltes der Milch werden nach *Sebelien*⁴⁾ 5—10 cm³ Milch mit mindestens 9 Vol. Wasser verdünnt, mit etwas Kochsalzlösung versetzt und in der Kälte mit *Almén*scher Gerbsäurelösung (4 g Gerbsäure in 8 cm³ 25%iger Essigsäure gelöst und 190 cm³ 40—50%igen Alkohols hinzugefügt) im Überschuß (ca. 1½-fach der Mischungsmenge) gefällt.

¹⁾ *A. Bömer*, Zinksulfat als Fällungsmittel für Albumosen. Zeitschr. f. anal. Chem. Bd. 34. S. 562 (1895). — *K. Baumann* und *A. Bömer*, Über die Fällung von Albumosen mit Zinksulfat. Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel. Bd. 1. S. 106 (1898). Vgl. auch *E. Zunz*, Zeitschr. f. physiol. Chemie. Bd. 27. S. 219 (1899).

²⁾ *E. P. Cathcart* und *J. B. Leathes*, On the absorption of proteins from the intestine. Journ. of Physiol. Vol. 33. S. 462 (1906). *Hedin*, Journ. of Physiol. Vol. 30. p. 155 (1903) und Vol. 32. p. 468 (1905).

³⁾ Vgl. *O. Cohnheim*, Chemie der Eiweißkörper. 2. Aufl. 1904. S. 86.

⁴⁾ *J. Sebelien*, Studien über die analytische Bestimmung der Eiweißkörper mit besonderer Rücksicht auf die Milch. Zeitschr. f. physiol. Chemie. Bd. 13. S. 135 (1889). Vgl. auch die Arbeiten von *Ritthausen*, Journ. f. prakt. Chem. N. F. Bd. 15. S. 329. 1877. *I. Munk*, Zur quantitativen Bestimmung der Eiweiß- und Extraktivstoffe in der Kuh- und Frauenmilch. Virchows Archiv. Bd. 134. S. 501 (1893). *A. Schloßmann*, Über die Eiweißstoffe der Milch und die Methoden ihrer Trennung. Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 22. S. 197 (1896).

Die Fällung mit Phosphorwolframsäure (5—10%ige Lösung) erfolgt in Gegenwart von 2·5—5% Salz- oder Schwefelsäure. Monoaminosäuren werden erst aus verhältnismäßig konzentrierten Lösungen durch Phosphorwolframsäure gefällt.¹⁾ Über die Löslichkeit der phosphorwolframsauren Niederschläge von Amiden in heißem Wasser siehe *A. Stutzer*.²⁾ Peptone, Diaminosäuren werden ebenfalls gefällt; die Niederschläge sind im Überschuß des Lösungsmittels teilweise löslich. Spezielle Angaben haben bei der Verschiedenheit der benutzten Phosphorwolframsäuren wenig Wert.

Von den allgemein gebräuchlichen Methoden zur Entfernung des Eiweißes seien die folgenden angeführt.

*Devoto*³⁾ versetzt 100 cm³ der eiweißhaltigen Flüssigkeit mit 80 g kristallisiertem Ammonsulfat, bringt das Salz in der Wärme in Lösung, dann wird die Flüssigkeit 30—40 Minuten dem Dampf siedenden Wassers ausgesetzt, worauf die Koagulation, die von der Reaktion der Lösung unabhängig ist, vollendet ist. Läßt man die Flüssigkeit noch länger, bis zwei Stunden, im Dampf verweilen, so wird das Koagulum dichter, das Filtrieren und Auswaschen leichter. Das eiweißfreie Filtrat kann auf Peptone untersucht werden. (Vgl. auch „Peptonnachweis im Harn“.) *Salkowski*⁴⁾ entfernt das Eiweiß aus dem Harn, indem er 100 cm³ Harn mit 20 g gepulvertem Kochsalz, darauf mit dem doppelten Volumen einer Mischung von 7 Volumen gesättigter Kochsalzlösung und 1 Volumen 30%iger Essigsäure versetzt, wiederholt stark schüttelt und 15—20 Minuten filtriert.

Nach einer Angabe von *Hofmeister*⁵⁾ wird die eiweißhaltige Lösung zunächst durch Kochen bei schwach saurer Reaktion von der Hauptmenge des Eiweißes befreit, darauf das Filtrat mit Bleihydrat versetzt, einige Minuten im Kochen erhalten und wieder filtriert. Die so erhaltene Flüssigkeit, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, von gelöstem Blei, durch Aufkochen von überschüssigem H₂S befreit, erweist sich als eiweißfrei. Enthält die ursprüngliche Lösung schwefelsaure oder phosphorsaure Salze in großer Menge, so empfiehlt es sich, vor dem Kochen mit Bleihydrat einige Tropfen Bleizuckerlösung zuzusetzen.

Nach dem Verfahren von *Schmidt-Mühlheim* und *Hofmeister*⁶⁾ werden die Eiweißkörper mit essigsaurem Eisen gefällt. Der verdünnten

¹⁾ *P. A. Lerene* und *W. Beatty*, Über die Fällbarkeit der Aminosäuren durch Phosphorwolframsäure. Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 47. S. 149 (1906).

²⁾ *A. Stutzer*, Zur Analyse der in Handelspeptonen vorhandenen stickstoffhaltigen Bestandteile. Zeitschr. f. anal. Chem. Bd. 31. S. 501 (1892). Vgl. auch *E. Mallet*, Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. 38. S. 730 (1899).

³⁾ *L. Devoto*, Über den Nachweis des Peptons und eine neue Art der quantitativen Eiweißbestimmung. Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 15. S. 465 (1891).

⁴⁾ *E. Salkowski*, Über ein Verfahren zur völligen Abscheidung von Eiweiß ohne Erhitzen. Zentralbl. f. med. Wiss. 1880. S. 690.

⁵⁾ *Fr. Hofmeister*, Über ein Verfahren zur völligen Abscheidung des Eiweißes aus tierischen Flüssigkeiten. Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 2. S. 288 (1878). Ferner: Zur Lehre vom Pepton. Ebenda. Bd. 4. S. 252 (1880).

⁶⁾ *A. Schmidt-Mühlheim*, Beitrag zur Kenntnis des Peptons und seiner physiologischen Bedeutung. Arch. f. Anat. u. Phys. 1879. S. 39; 1880. S. 33. — *P. Müller*, Zur

Blutflüssigkeit werden einige Kubikzentimeter konzentriertes essigsaures Natrium und konzentrierte Eisenchloridlösung bis zur bleibenden roten Farbe zugesetzt, dann kohlensaures Natrium bis zur schwach sauren Reaktion aufgekocht und filtriert. Die gesamten Filtrate werden noch einmal erwärmt, einige Tropfen der Eisenchloridlösung zugefügt, wieder filtriert. *Seegen* führt die Methode so aus, daß er 50 cm^3 Blut mit der acht- bis zehnfachen Menge Wasser verdünnt, die Flüssigkeit bis zur beginnenden Dampfbildung erwärmt, dann $4\text{--}5\text{ cm}^3$ konzentrierte Eisenchloridlösung (90 g auf 500 cm^3 Wasser) und 15 cm^3 Natriumacetatlösung (130 g auf 500 cm^3 Wasser) und so viel kohlensaures Natrium unter Umrühren zugefügt, bis ein sehr empfindliches blaues Lackmuspapier eine eben nur minimale Reaktion anzeigt. Dann wird aufgekocht, filtriert, der Rückstand sorgfältig ausgepreßt und gewaschen.

Die von *Seegen*¹⁾ angegebene Methode besteht darin, daß eine Blutportion (50 cm^3) in einer Porzellanschale mit der acht- bis zehnfachen Menge destillierten Wassers verdünnt und dann soviel Essigsäure (ca. 5 cm^3 konzentrierte Essigsäure) hinzugegeben wird, bis Lackmuspapier sehr grell gerötet wird. Darauf wird die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt oder mindestens bis die Blutfarbe ganz verschwunden ist und die Flüssigkeit tief dunkel, nahezu schwarz ist. Nun wird kohlensaures Natrium ($9\text{--}10\text{ cm}^3$ einer 20%igen Lösung) zu der Flüssigkeit gefügt, und zwar so lange, bis die ganze Flüssigkeit infolge des gebildeten Koagulums milchkaffeebraun ist. Wenn diese Farbe auftritt, so ist die Ausscheidung von Eiweiß beendet.

Nach *Bernard*²⁾ wird zu einer gewogenen, in einem Porzellanschälchen befindlichen Blutmenge die gleiche Gewichtsmenge Glaubersalz gegeben und das Schälchen erhitzt, wobei sich eine schwarze krümelige Masse bildet. Das Filtrat davon ist klar und frei von Eiweiß. *F. Röhm*³⁾ verwendet beim Enteiweißen ebenfalls Glaubersalz. In einem graduierten Mischzylinder von 50 cm^3 Inhalt werden ca. 15 cm^3 kaltgesättigter Glaubersalzlösung abgemessen, der Zylinder mit der Salzlösung gewogen und in ihm das Blut (etwa 35 cm^3) aufgefangen, der Zylinder wieder gewogen, das Blut + Na_2SO_4 -Gemisch (50 cm^3) in eine emaillierte Eisenschale gegossen und mit 150 cm^3 Wasser verdünnt. Zu dieser Flüssigkeit fügt man sehr verdünnte Essigsäure (u. zw. auf 50 cm^3 des Gemisches $8\text{--}10\text{ cm}^3$ der auf das 20fache mit destilliertem Wasser verdünnten officinellen Essigsäure). Das Gemisch wird unter stetem Umrühren auf einem stark kochenden Wasserbade erhitzt, bis eine vollkommene, feinflockige Gerinnung eintritt.

Trennung der Albumosen von den Peptonen. Zeitschr. f. physiol. Chemie. Bd. 26. S. 48 (1898—1899). — *Fr. Hofmeister*, l. c.

¹⁾ *J. Seegen*, Über eine neue Methode der Blutenteiweißung zum Behufe der Zuckerbestimmung. Zentralbl. f. Phys. Bd. 6. S. 604 (1893).

²⁾ Zit. nach *Seegen*.

³⁾ *Fr. Röhm*, Über die Bestimmung des Zuckers im Blut. Zentralbl. f. Phys. Bd. 4. S. 12 (1891).

gewaschen, die Masse nochmals ausgepreßt, die abrinneende Flüssigkeit, wenn nötig, filtriert, mit den früheren Filtraten vereinigt.

Die gesamten, gewöhnlich etwas trüben Flüssigkeiten enthalten überschüssiges Zink, das man mit kohlensaurem Natrium ausfällt. Man verwendet davon eine Lösung 1:5 und setzt unter Umrühren so lange zu, bis die Reaktion deutlich alkalisch geworden ist. Das ausfallende kohlensaure Zink sowie das überschüssige herausfallende kohlensaure Natrium klären die Lösung. Das Filtrat, das bei 50 cm^3 Blut gewöhnlich 250, höchstens 300 cm^3 beträgt, wird mit Essigsäure schwach angesäuert, auf 20—30 cm^3 eingedampft, wobei sich zum Schluß etwas Unlösliches ausscheidet. Man spült die Flüssigkeit in einen Maßzylinder, setzt neuerdings 3—4 Tropfen einer konzentrierten wässerigen Lösung von Zinkacetat oder Chlorzink zu und versetzt mit kohlensaurem Natrium bis zum Eintritt der alkalischen Reaktion. Sodann füllt man bis auf das ursprüngliche Volumen auf und filtriert durch ein trockenes Filter; das Filtrat kann sofort zum Titrieren verwendet werden.

Bei der Enteiweißung des Harns zur nachfolgenden Untersuchung auf Albumosen bedienten sich *Morawitz* und *Dietschy*¹⁾ folgenden Verfahrens. 500 cm^3 mit saurem phosphorsaurem Kalium schwach angesäuerter Urin werden mit dem doppelten Volumen 96%igem Alkohol im Wasserbade, 5 bis 6 Stunden, bei einer Temperatur von 80—90° erhitzt. Nach dem Erkalten wird filtriert, das Filtrat bei 50—60° auf etwa 300 cm^3 eingeeengt, dann nach Hinzufügen von wenig verdünnter Schwefelsäure (2 cm^3 auf 100 cm^3 Urin) mit Zinksulfat in Substanz gesättigt. Es wird filtriert, der Niederschlag zur Entfernung des Urobilins 24 Stunden mit absolutem Alkohol extrahiert. — Die Methode kann auch für Blut angewendet werden. 250 cm^3 Blut werden in ca. 5 l auf 80° erhitzter physiologischer Kochsalzlösung, die mit etwas Kaliumphosphat schwach angesäuert war, in dünnem Strahl unter energischem Rühren aufgefangen, das Filtrat bei 50 bis 60° auf ca. 1 l eingeeengt und wie der Harn mit Alkohol und Zinksulfat weiter behandelt. Ähnlich verfahren *G. Embden* und *F. Knoop*²⁾ bei der Untersuchung der Darmschleimhaut auf Albumosen. Die gründlichst gereinigten Darmstücke werden in eine gemessene Menge am Rückflußkühler siedender 1%iger Lösung von primärem Kaliumphosphat geworfen und in dieser zunächst 10 Minuten lang im Sieden erhalten. Nachdem die Flüssigkeit halbwegs abgekühlt ist, wird das koagulierte Darmstück herausgenommen, in einer Reibschale mit der Schere und mit dem Pistill möglichst zerkleinert, unter Vermeidung jedes Verlustes in die Flüssigkeit zurückgebracht und in dieser nochmals 20 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Volumen der den Darm enthaltenden Flüssigkeit genau gemessen

¹⁾ *Morawitz* und *Dietschy*, Über Albumosurie, nebst Bemerkungen über das Vorkommen der Albumosen im Blute. Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmakol. Bd. 54. S. 88. 1906.

²⁾ *G. Embden* und *F. Knoop*, Über das Verhalten der Albumosen in der Darmwand und über das Vorkommen von Albumosen im Blute. Hofmeisters Beiträge. Bd. 3. S. 120 (1903).

und nach mehr-, bis 24stündigem Stehen ein aliquoter, gemessener Teil mit dem halben Volumen gesättigter Zinksulfatlösung, der auf 100 Teile 0.4 Teile konzentrierte Schwefelsäure hinzugefügt worden sind, versetzt. Hierbei werden der Koagulation entgangene Globulinreste, wie auch etwaige Reste anderer fällbarer Eiweißkörper entfernt.¹⁾ Bei der Prüfung des Blutserums auf Albumosen verfahren *Hohlweg* und *Meyer*²⁾ so, daß sie 50 cm³ blutfarbstofffreies Serum mit 50 cm³ einer Mischung von gleichen Teilen 1%iger Essigsäure und 5%iger Monokaliumphosphatlösung versetzten und nach Verdünnung mit 300 cm³ Wasser und Zusatz von 400 cm³ gesättigter Kochsalzlösung durch Kochen koagulierten. Die Flüssigkeit blieb nach der Koagulation einen Tag stehen.

*Baglioni*³⁾ benutzte bei seinen Untersuchungen über die Zusammensetzung der Körperflüssigkeiten der Seetiere zur Enteiweißung das Asaprol. Die Asaprolösung wurde nach den Angaben von *Riedel*⁴⁾ bereitet (10 g Asaprol + 100 cm³ Wasser + 10 cm³ konzentrierte Salzsäure); wenige Tropfen genügten, um alle Eiweißkörper der untersuchten Flüssigkeit zu fällen; Albumosen und Peptone werden mitgefällt.

Eine Reihe von Methoden zur Entfernung der Eiweißkörper aus ihren Lösungen, die von *Michaelis* und *Rona*⁵⁾ eingeführt worden sind, beruht auf der Eigenschaft der Proteine, als kolloidale Körper durch andere Kolloide bzw. Suspensionen durch Adsorption gebunden und mitgerissen zu werden. Dieser Prozeß vollzieht sich bei gewöhnlicher Temperatur, wodurch das lästige und oft nicht indifferente Erhitzen der Eiweißlösung wegfällt, und da das Eiweiß mit dem zugefügten Adsorbens zusammen ausfällt, so ist die schließlich erhaltene eiweißfreie Flüssigkeit von fremden Zutaten, bis auf ganz geringe Mengen von Elektrolyten, frei. Die Eiweißkörper können ihrem amphoteren Charakter gemäß sowohl von anodischen wie von kathodischen Kolloiden bzw. Suspensionen gefällt werden. Bei der Enteiweißung mit Kaolin⁶⁾ werden 50 cm³ Blutplasma oder Blutserum mit der 12—15fachen Menge Wasser verdünnt, mit Essigsäure schwach angesäuert (etwa so weit, bis die anfänglich entstehende Trübung sich wieder aufzuhellen beginnt). Zu der Flüssigkeit, deren Volumen genau festgestellt wird, fügt man dann auf je 100 cm³ Flüssigkeit 20—25 g Kaolin

¹⁾ Vgl. *K. Glaessner*, *Hofmeisters Beiträge*. Bd. 1. S. 328 (1901). Über die Umwandlung der Albumosen durch die Magenschleimhaut; und *O. Cohnheim*, Die Umwandlung des Eiweiß durch die Darmwand. *Zeitschr. f. physiol. Chemie*. Bd. 35. S. 451 (1901).

²⁾ *H. Hohlweg* und *H. Meyer*, Quantitative Untersuchung über den Reststickstoff des Blutes. *Hofmeisters Beiträge*. Bd. 11. S. 381 (1908).

³⁾ *S. Baglioni*, Einige Daten zur Kenntnis der quantitativen Zusammensetzung verschiedener Körperflüssigkeiten von Seetieren. *Hofmeisters Beiträge*. Bd. 9. S. 50 (1907).

⁴⁾ *F. Riegel*, Asaprol, ein Reagens auf Eiweiß, Albumosen, Peptone, Pepsin. *Wiener klin. Wochenschr.* Bd. 7. S. 981 (1894).

⁵⁾ Weitere Beiträge zur Methodik der Enteiweißung. *Bioch. Zeitschr.* Bd. 5. S. 365 (1907).

⁶⁾ *L. Michaelis* und *P. Rona*, Untersuchungen über den Blutzucker. I. *Bioch. Zeitschr.* Bd. 7. S. 329. II. Ebenda. Bd. 8. S. 356 (1908).

in kleinen Portionen unter stetem tüchtigem Umschütteln hinzu. Nach Hinzufügen der gesamten Kaolinmenge ist das Enteiweißen vollendet und es kann alsbald abgenutscht werden. Die Flüssigkeit filtriert leicht und ist völlig klar. Spuren von Kaolin, die eventuell anfänglich durchgehen könnten, werden entweder durch Zurückgießen der ersten Filtrate oder erst nach dem Einengen des Filtrats durch nochmaliges Filtrieren entfernt. Man nutscht so weit wie möglich ab, notiert das Volumen des Filtrates genau (es beträgt gewöhnlich $\frac{4}{5}$ der Gesamtflüssigkeit), engt es bei schwach saurer Reaktion bis zum nötigen Volumen auf dem Wasserbade oder im Vakuum ein, um die Zuckerbestimmung ausführen zu können. — Bei der Enteiweißung mit dem elektropositiven kolloidalen Eisenhydroxyd¹⁾ (Ferrum oxydat. dialysat., Liquor ferri oxydati dialysat. — Der Liquor ferri oxychlorati, Pharm. Germ. ist nicht oder erst, nachdem man die Flüssigkeit bis zur Chlorfreiheit der Dialyse unterworfen hat, anwendbar) werden 50 cm³ Blutserum oder Plasma auf das 12—14fache mit destilliertem Wasser verdünnt, das Volumen der Gesamtflüssigkeit genau notiert und ohne Änderung der Reaktion und ohne Hinzufügen irgend eines Salzes 40 cm³ Ferrum oxyd. dial. tropfenweise, unter lebhaftem Umschütteln hinzugefügt. Damit ist das Enteiweißen vollendet. Man filtriert durch ein Faltenfilter. Das wasserklare eiweiß- und eisenfreie Filtrat, dessen Volumen wieder genau festgestellt werden muß, wird schwach mit Essigsäure angesäuert und kann im Vakuum oder auf dem Wasserbad auf wenige (4—6) Kubikzentimeter eingeeengt werden, ohne daß die Flüssigkeit sich dunkler färben würde; die Lösung ist daher zum Polarisieren vortrefflich geeignet. Im Gegensatz zum Kaolin kann das kolloidale Eisenhydroxyd auch auf das Gesamtblut direkt angewendet werden. 30—40 g Blut werden auf 1 l mit destilliertem Wasser verdünnt und unter Umschütteln mit der Eisenlösung versetzt. Auf je 1 g Hundeblood kommen 3—4 cm³, auf je 1 g Kaninchenblut 2.5—3 cm³ der Eisenlösung: ein Überschuß innerhalb gewisser Grenzen ist an sich unschädlich. Man kann auch vorteilhaft so verfahren, daß man das Blut zehnfach mit Wasser verdünnt, den Rest des Wassers zur Verdünnung der Eisenlösung benutzt und mit der verdünnten Eisenlösung enteiweißt. Die Blut-Eisenmischung bleibt nun unter häufigem Umschütteln 10—15 Minuten stehen; während dieser Zeit erfolgt bereits eine reichliche flockige Ausscheidung der Eiweiß-Eisenverbindung. Jetzt setzt man 1 g Mg SO₄ fein gepulvert oder in Lösung auf einmal hinzu und schüttelt kräftig 1—2 Minuten lang. Damit ist die Enteiweißung vollendet. Ist sie gut gelungen, so erfolgt die totale Ausscheidung schnell, und die darüber stehende klare, farblose Flüssigkeit ist zur Filtration fertig. Aber auch in Fällen, in welchen die mehr oder weniger ausgesprochene Färbung des Filtrates eine unvollständige Fällung des Hämoglobins anzeigt, kann nachträglich zu jeder Zeit

¹⁾ P. Rona und L. Michaelis, l. c. Bioch. Zeitschr. Bd. 7, S. 329 (1908). — R. Meyer und P. Rona, Untersuchungen. III. Ebenda. Bd. 13, S. 121 (1908). — L. Michaelis und P. Rona, Untersuchungen. IV. Ebenda. Bd. 14, S. 476 (1908).

gewinnen, verfährt man folgendermaßen: Der Niederschlag wird auf einem Tonteller getrocknet und im *Sorhletschen* Apparat mit Äther gründlichst, mindestens 5—6 Stunden lang, unter mehrmaligem Wechseln des Äthers, extrahiert. Der abdestillierte Äther darf keinen Mastixrückstand mehr hinterlassen. Dann wird der Extraktionsrückstand wiederholt, bis das Waschwasser keine Biuretreaktion mehr gibt, mit Wasser gekocht, wobei die Albumosen in Lösung gehen.

Natürlich lassen sich die verschiedenen Methoden mannigfaltig kombinieren. So kann man bei der Mastixmethode so verfahren, daß man die Hauptmenge des Eiweißes zuerst durch Alkohol entfernt, nach Wegjagen des Alkohols den Rückstand mit lauwarmem Wasser digeriert und erst dann unter starkem Umrühren zu der wässerigen Lösung eine verdünnte Mastixemulsion (z. B. aus 10%igem, absolut alkoholischem Mastix und 500 cm³ Wasser bereitet) hinzufügt. Bei Untersuchung größerer Flüssigkeitsmengen ist die vorherige Entfernung der Hauptmenge des Eiweißes mittelst Alkohol oder durch Hitzeokoagulation nicht zu umgehen. — *Bang*¹⁾ kombiniert die Enteiweißung mittelst Alkohol und die Kaolinmethode wie folgt: Ein Zentrifugierröhrchen von ca. 200 cm³ Inhalt wird mit 100 cm³ Alkohol beschickt und gewogen. Nach dem Zusatz von etwa 30—50 cm³ Blut direkt aus der Ader wird wieder gewogen. Man zerteilt die Blutkoagula fein mit dem Glasstabe, spült diesen mit ca. 50 cm³ Alkohol ab und zentrifugiert eine Stunde. Diese Flüssigkeit wird von dem Rückstand, der fest an dem Röhrchen haftet, abgegossen und das Residuum wieder mit Alkohol zerrührt und zentrifugiert (³/₄ Stunde). Die Flüssigkeit wird abgegossen, der Rückstand zum dritten Male mit 50 cm³ Alkohol zerrührt und zentrifugiert (¹/₂ Stunde). Die vereinigten Flüssigkeiten werden auf dem Wasserbade bis ca. 10 cm³ konzentriert, in einen Meßzylinder überführt und auf 30—50 cm³ ergänzt. Man setzt 2—3 g Kaolin am besten portionenweise hinzu, schüttelt durch und filtriert. — Auch bei der Eisenmethode ist es gelegentlich von Vorteil, das eingengte Filtrat vor dem Polarisieren mit ganz geringen Mengen (wenige Dezigramm) Kaolin durchzuschütteln und nochmals zu filtrieren.

S. 11 (1907). Vgl. auch *E. Zunz*, Contribution à l'étude des protéoses. Arch. intern. de Phys. T. 5. p. 245 (1907).

¹⁾ *J. Bang*, Über die Bestimmung des Blutzuckers. Bioch. Zeitschr. Bd. 7. S. 325 (1908).

Nachträge und Berichtigungen.

In der Tabelle S. 320 und 321: *Gewicht (g) eines Kubikzentimeters Stickstoff in Milligrammen* ist zu lesen statt:

T. 700, 702, 704, 706 usw. bis 778
T. 710, 712, 714, 716 usw. bis 788.

S. 351. Zeile 10 von oben: 150—200 *g* statt 150—200°.

S. 360. In der Figur 491, S. 360 ist der im Kolben befindliche Schenkel des Abzugsrohres irrtümlich zu lang gezeichnet. Wie aus dem Text ersichtlich, ragt er nur wenig in den Kolben.

S. 500. Zeile 8 lies: $1.85 \times 10^{+3}$ bis $1.89 \times 10^{+3}$ statt $1.85 \times 10^{+4}$ bis $1.89 \times 10^{+4}$.

S. 500. Zeile 14 von oben lies:

$$\frac{1.991 \times (273)^2}{80} = 1850.0 \text{ statt } \frac{19.91 \times (273)^2}{80} = 18.500.$$

In dem Folgenden lese man stets 1850 statt 18.500 sowie 1890 statt 18.900 Seite 500, Zeile 16; Seite 502, Zeile 7 von oben.

S. 504. Zeile 1 von unten lies: 1.991 statt 19.991.

S. 505. Zeile 2 von oben lies: $K = 510.0$ statt $K = 5100$. Derselbe Fehler findet sich S. 505, Zeile 4 von oben; S. 506, Zeile 24 von oben; S. 508, Zeile 4 von oben.

S. 517. Zeile 21 von oben lies: $1.0333 \times 10^{+3} \text{ gcm}$ statt $1.0333 \times 10^{+4} \text{ gcm}$.

S. 518. Zeile 13 von oben lies: 1850 statt 18.500, lies: $\frac{2.0 T'}{W}$ statt $\frac{20 T'}{W}$, ebenso drei

Zeilen weiter unten, auch S. 519, Zeile 1 und 3.

XIV

S. 518. Gefrierkonstanten lies:

K =	1850	statt	18.500
" =	5000	"	50.000
" =	3900	"	39.000
" =	7500	"	75.000
" =	7000	"	70.000

K =	2610	statt	26.100
" =	510·0	"	5.100
" =	3040·0	"	30·400
" =	3220·0	"	32.200

S. 521. Zeile 2 von unten lies: **Berechnung** von Konzentrationsketten statt **Bereitung** von Konzentrationsketten.

Zu S. 583. In letzter Zeit ist das Eintauchrefraktometer auch bei der Bestimmung der Stärke in Cerealien (nach vorausgegangener Verzuckerung) benutzt worden. (*L. M. Lalin*, Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen. 32. Jg. 1909. Nr. 20. S. 231.)

Zu S. 585. Von *J. H. van't Hoff's* „Lagerung der Atome im Raume“ ist 1908 die dritte Auflage erschienen.

S. 693. Zeile 8 von oben: Nach mehrstündigem (etwa 6-, höchstens 24stündigem) Stehen **der Gesamtflüssigkeit** . . . statt nach mehrstündigem Stehen durch . . .

Register.

Die beigedruckten Ziffern bedeuten die Seitensahlen.

A.

- Abheben 112, 113.
 Abhebe pipette 116.
 Abmessen von Gasen für präparative Zwecke 281.
 Absorption, auswählende, gefärbter Flüssigkeiten 610.
 Absorptionsapparate für Kohlensäure 299, 300, 301.
 — für Wasser. Füllen derselben 298, 299, 300.
 Absorptionskoeffizient der Gase 453.
 Absorptionsmittel 202.
 Absorptionsspektren 610, ihre Arten 623, Einfluß äußerer Bedingungen auf sie 623, der optischen Dicke 624, der Temperatur 625, ihre graphische Darstellung 626 f.
 Absorptionsverhältnis nach Vierordt 630.
 Abwägen und Abmessen 17.
 Acagin 275.
 Acetessigester 206.
 Aceton 190, 194.
 — als Gefriermittel 43.
 — als Lösungsmittel 187, 189, 271, 272.
 Acetonylacetone 158.
 Acetylen 48, 53, 202, 215, 217, 230, 270—274, 278 bis 280.
 Acetylenkupfer 278.
 Acetylentetrabromid zur Bestimmung des spezifischen Gewichts fester Stoffe 449.
 Acetylentetrachlorid 188.
 Achatmörser 14.
 Adeps lanae anhydricus, Ph. G. IV. 153.
 Äther 85, 140, 189, 190, 191, 193, 204, 205, 206, 270, 278.
 — als Extraktionsmittel 175, 176, 177, 178, 179, 180, 185.
 — als Gefriermittel 43, 47, 145, 174.
 — als Lösungsmittel 11, 12, 55, 72, 164, 167, 185, 187.
 Ätherextraktionsapparate 154.
 Äthylacetat 271.
 Äthylat 271.
 Äthylbenzoat 188, 204.
 Äthylchlorid 47, 215, 217.
 Äthylen 140, 202, 217, 230, 270, 279.
 Äthylenbromid 203, 270.
 Äthylhydroperoxyd 176.
 Ätzkali 9, 166, 203, 262.
 Ätznatron 9, 166.
 Aktivität, optische 584.
 Aldehyde 176.
 Alizarin 174.
 Alkalibestimmung, quantitative 410, 413.
 Alkalien, qualitativer Nachweis 391.
 Alkalilauge 202.
 Alkalimetrie 464 ff.
 Alkaloidreagenzien (Eiweißfällung) 690.
 Alkohol 72, 88, 175, 176, 189—193, 204, 205, 270, 273.
 — als Extraktionsmittel 277.
 — als Gefriermittel 43.
 — als Lösungsmittel 12, 164, 185, 187, 194, 262, 263.
 — (Eiweißfällung) 687.
 Allihnbrenner 8.
 Allylalkohol 188.
 Aluminium 205.
 — qualitativer Nachweis 399.
 — quantitative Bestimmung in Asche 409.
 Aluminiumamalgam 205, 234.
 Aluminiumblech 58.
 Aluminiumbronze 88.
 Aluminiumgeräte 10.
 Aluminiumkarbid 274.
 Aluminiumoxyd 205.
 Ameisensäure 158, 174, 188, 267, 268.
 Amicischer Prismensatz 573, 579, 616, 617, 618.
 Ammoniak 81, 82, 140, 167, 188, 201, 202, 215, 217, 218, 229, 230, 245, 246, 261, 262, 263, 266, 274, 279.
 — flüssiges 44.
 Ammoniumbichromat 185.
 Ammoniumchlorid 245, 264.
 Ammoniumnitrat 44, 264.
 Ammoniumnitrit 245.
 Ammoniumoxalat 264.
 Ammoniumphosphat 264.
 Ammoniumsulfat 177, 197, 245, 264.
 Amylalkohol 177, 187, 194.
 Analyse, qualitative, der Asche 390.
 Analysen, Berechnung 431 f.
 Analysenproben, Aufbewahrung der 377.
 — Auswahl der 372.
 Analytische Wagen 18.
 Anilin 61, 77, 101, 158, 177, 187, 266.
 Anilinviolett 190.
 Anisol 61.

Anorganische Substanzen, qualitativer Nachweis in organischen Verbindungen 294.
 Ansatzstück nach Schimmel 30.
 Anthracen 174.
 Antimon 202.
 Antimonpentasulfid 11.
 Antimontrisulfid 252.
 Antipyrin 14.
 Apparate für Gaskettenmessung 9, 556.
 Aräometer 444 f.
 Arbeiten mit Gasen 215.
 Argon 244.
 Arsen 8, 221, 231—233.
 — qualitativer Nachweis 392.
 — quantitative Bestimmung 425.
 Arsenapparat nach Lockemann 394.
 Arsennachweis nach Lockemann 393.
 — nach Marsh 392.
 Arsentribromid 258.
 Arsenrijodid 231.
 Arsenrioxyd 231, 265, 266.
 — Verwendung in der Jodometrie 474, 475.
 Arsenwasserstoff 202, 230, 231, 233, 251, 252, 274.
 Asbest 97, 104, 130, 229.
 Asbestfilter 183.
 Asbestluftbäder nach Jungbahn 57.
 Asbestpapier 56.
 Asbestpappe 58.
 Asbestpulver 154.
 Asbestringe 88.
 Asbeststopfen 12.
 Asche, Herstellung 377.
 Aschegehalt 378.
 Aschenanalyse 372.
 — quantitative 401.
 Aschenbestimmung, elementaranalytische nach Dennstedt 337.
 Atomgewichte der Elemente 429.
 Aufbewahrung von Stoffen zur Analyse 377.
 Auffangen und die Aufbewahrung von Gasen 276.
 Aussalzen 177.
 Ausschüttungsflüssigkeiten 177.
 Autoklaven 87.
 Autolysator nach Dr. Ueber 182.
 Azidimetrie 464 ff.

Azobenzol 188.
 Azotometer nach Schiff-Gattermann 318.

B.

Babobleche 57.
 Badfüllungen 78.
 Barium, qualitativer Nachweis 391.
 Bariumchlorid 197.
 Bariumkarbonat 197, 203.
 Bariumnitrat 264.
 Bariumsulfat 21, 98, 106.
 Bariumsuperoxyd 236.
 Barytfilter 95, 196.
 Basenbindungsvermögen 9, 550.
 Baumwollfäden zur kalorimetrischen Verbrennung 675.
 Benzin 85.
 Benzochinon, p- 158.
 Benzoësäure, Verbrennungswärme der 678.
 Benzol 100, 167, 191—193, 258, 261, 278.
 — als Heizflüssigkeit 72.
 — als Lösungsmittel 11, 175, 177, 187.
 — kryst. 191.
 Benzonitril 204.
 Benzoylchlorid 21.
 Benzylchlorid 282.
 Berechnung der kalorimetrischen Verbrennung 672 ff.
 Bergkristall 20.
 — geschmolzener, siehe Quarzglas.
 Berkefeldfilter 106.
 Berthelots Ozonröhren 239, 240.
 Beuteln 17.
 Bildungswärme der Salpetersäure 675.
 Bimsstein 202.
 Bimssteinstücke 166.
 Birotation 586.
 Blasenähler 301.
 Blausäure 82.
 Blei 78.
 — qualitativer Nachweis 397.
 Bleiacetat 187, 197, 202.
 — basisch 187.
 — (Eiweißfällung) 688.
 Bleichromat 275.
 Bleiglätte 155.
 Bleikarbonat 197.
 Bleiplatte 241.

Bleiringe 88.
 Bleirohr 251.
 Bleisuperoxyd 202.
 — für die Elementaranalyse nach Dennstedt 325.
 Bloc Maquenne 213.
 Blut, ultramikroskopische Untersuchung von 5, 289.
 Blutkohle 195.
 Blutlaugensalz, gelbes 267.
 Bologneser Tränen 4.
 Bolometer 93.
 Bombe 662 ff.
 — Wasserwert der 659, 675.
 — — Bestimmung der 677 ff.
 Bombenöfen 81.
 Bombenröhren 81, 86.
 Bombenschüttelofen 85.
 Borosilikatglas 4, 89.
 Braunstein 222, 229, 236, 237, 247, 248.
 Brechungsexponent, Definition 568; Abhängigkeit von der Temperatur 570.
 Brechungsverhältnis, Bestimmung 5, 568 ff.
 Brenneraufsätze 51, 52.
 Brom 9, 21, 81, 154, 202, 250, 256—258, 270.
 — qualitativer Nachweis in organischen Verbindungen 293, 294.
 — quantitative Bestimmung 428.
 Brombestimmung, elementaranalytische nach Dennstedt 336.
 Bromkalium 256, 257.
 Bromnaphtalin, α - 101.
 Bromoform zur Bestimmung des spez. Gewichts fester Stoffe 450.
 Bromschwefel 258.
 Bromwasser 274.
 Bromwasserstoff 81, 202, 217, 230, 256—260.
 Bromwasserstoffsäure 400.
 Bronze 218.
 Brot, Stickstoffbestimmung 349.
 Brückenwalze nach Kohlrausch 487.
 Brutschränke 58, 63.
 Brutzimmer 64.
 Bürette nach W. Flemming 25.
 Büretten 22, 461; für veränderliche Lösungen 462; Nacheichen, Ablesung 462.

Büretten mit automatischer
Nullpunkteinstellung 25.
Bunsenbrenner 47.
-- mehrflammige 50.
-- nach Allihn 8.
Bunsen-Geißlerscher Apparat
423.
Butterrefraktometer 570, 574.

C.

Calcium 202, 205, 234, 274.
-- qualitativer Nachweis 390.
-- quantitative Bestimmung
406, 412, 413.
Calciumbromid 257.
Calciumchlorid 44, 77, 166,
177, 193, 201, 203—205,
244, 248, 256, 262, 265,
268, 275, 280.
Calciumhydroxyd 273.
Calciumhydrür 234.
Calciumkarbid 271, 273, 274.
Calciumnitrat 266.
Calciumoxyd 203, 204, 262,
273, 275.
Calciumplumbat 236.
Calciumsulfhydrat 252.
Calciumsulfid 252.
Calciumsulfat 253.
Carborundum 21.
Carnallit 254, 255.
Caseinlösung, ultramikrosko-
pische Untersuchung 288.
Cellulose 94.
-- Verbrennungswärme der
683.
Celluloseblöckchen, Kellner-
sche 682.
Chatterton-Compound 12, 154.
Chinaldin 188.
Chinin 170.
Chinolin 188, 204.
Chlor 9, 82, 194, 202,
215—217, 220, 230,
246—250, 256, 261,
265, 278—280, 282.
-- maßanalytische Bestim-
mung im freien Zustande
476; in Salzen 477, 479;
im Harn 478, 480.
-- qualitativer Nachweis in
organischen Verbindungen
293, 294.
-- quantitative Bestimmung
417.
Chlorammonium 262, 264.
Chlorbestimmung, elementar-
analytische, nach Denn-
stedt 336.
Chlorcalciumammoniak 230,
262.

Chlorcalciumrohr 200.
Chlorcalciumturm 223.
Chlorhydrat 248.
Chlorkalk 232, 237, 238,
247—249, 274, 275.
Chloroform 12, 21, 60, 167,
175, 177, 187, 193, 194.
Chloroxyd 247, 249.
Chlorsilber 104.
Chlorstickstoff 275.
Chlorwasserstoff 202, 217,
230, 254, 255, 279.
Chlorwasserstoffsäure 400.
Chlorzink 197, 205, 210,
262.
Chlorzinkammoniak 230, 262.
Chlorzinkschmelze 10.
Chromchlorid 233.
Chromgelatine 12, 154, 185.
Chromsäurelösung 275.
Chrysen 174.
Claisenkolben 123, 151.
Cocain, Drehungsvermögen
590.
Cochenilletinktur 356.
Collodium 12, 154.
Compensationsverfahren nach
Poggendorf 553.
Concentrationsketten 551.
Constantan 54.
Copaivaöl 258, 260.
Cumol 59, 61, 101.
Cyankalium 8.

D.

Dämpfapparat nach Abegg
492, 536, 538.
Dampfbäder 72.
Dampftopf 102.
Dampftrichter 100.
Davysche Sicherheitslampe
73, 230.
Dekantieren 112.
Densimeter 444.
Destillation 122.
-- trockene 10.
Destillieren bei vermindertem
Druck 131.
-- mit Alkohol oder Äther-
dampf 158.
-- mit überhitztem Wasser-
dampf 157.
Dewar-Gefäße 41.
Diacetbernsteinsäureester
158.
Dialyse 108.
Diamantmörser 14.
Diamantstift 21.
Dichloräthan 188.

Dichloräthylen 194.
Dichtungsmittel 12, 153.
Digerieren 181.
Diketopiperazine 170.
Diphenylamin 61, 78.
Dissoziationskonstante des
Wassers 532, 534.
Dolomit 269.
Doppelspaltmethode von Vier-
ordt 632 ff.
Doppelwandige Pipetten nach
Hüttner 23.
Drehungsvermögen, optisches,
Bestimmung 583 ff.; Ein-
fluß der Konzentration
586; äußerer Umstände
586 ff.
-- spezifisches 588.
Druckerhöher 136.
Druckflaschen 80.
-- nach Lintner 80.
Druckregler 137.
Druckregulator 136.
Drumondsches Kalklicht 53.
Durchbeuteln 17.
Dynamit 272.

E.

Eichungsvorschriften für Meß-
geräte 26.
Eindampfen 159.
Einschlußröhren 81.
Einschlußthermometer 88.
Eintauchrefraktometer von
Pulfrich 571, 577 ff.
Eis 44.
Eisen 8, 93, 229, 230, 246,
251.
-- maßanalytische Bestim-
mung 469, 471, 476.
-- qualitativer Nachweis 399.
-- quantitative Bestimmung
411, 413.
-- Verbrennungswärme des
675.
Eisenchlorid 256.
Eisendraht zur kalorimetri-
schen Verbrennung 664.
Eisenhydroxyd, kolloidales
(Enteiweißung) 696.
Eisen-Konstantan 92.
Eisenoxyd 8.
Eisenschalen 10.
Eisensulfat 202, 265.
Eisessig 100, 187, 189, 192,
194.
Eiskochsalzmischung 145.
Eismühlen 45.
Eisschränke 63.

Eistrichter 99.
 Eiweiß, ultramikroskopische
 Untersuchung von Lösun-
 gen 5, 288, 289.
 Eiweißhaltige Flüssigkeiten,
 Enteiweißung von 687 ff.
 Eiweißkörper, Fällung durch
 Alkohol 687.
 — — durch Schwermetall-
 salze 687.
 — — mit Bleiacetat 688.
 — — mit Ferriacetat 689.
 — — mit Magnesiumsulfat
 689.
 — — mit Mercurichlorid 688.
 — — mit Mercurinitrat 688.
 — — mit Uranacetat 689.
 — Koagulation in der Siede-
 hitze 686.
 Eiweißsol 509.
 Elektrisatoren 527 f.
 Elektrische Öfen 69, 70, 71,
 271.
 Elektrische Thermometer 91.
 Elektromotor 28.
 Elementaranalyse 290.
 — Ausführung der Ver-
 brennung 303, 304, 305.
 — flüssiger Körper 306, 307,
 308.
 — flüssiger, leicht flüchtiger
 Körper 307, 308.
 — Kohlenwasserstoffbestim-
 mung. Bereitung der
 Analysen 315.
 — — im Bajonettrohr 312,
 313.
 — — halogenhaltiger Sub-
 stanzen 311.
 — — phosphorhaltiger Sub-
 stanzen 312.
 — — schwefelhaltiger Sub-
 stanzen 311.
 — — stickstoffhaltiger Kör-
 per 309, 310.
 — — von Substanzen mit
 anorganischen Bestand-
 teilen 312.
 — Modifikationen der Me-
 thode 305.
 — nach Carrasco-Plancher
 durch elektrische Er-
 hitzung 313, 314, 315.
 — nach Dennstedt 329.
 — Verbrennung im offenen
 Rohr 297.
 — Vorbereitung der Substanz
 zur Analyse 295.
 — Vorbereitungen zu Ana-
 lysen 297.
 Elementaranalyse von hoch-
 brisanten Körpern 311.

Elemente, Atomgewichte 429.
 Emaillegefäße aus Eisen 10.
 Energie - Gaswasch- und
 Trockenflasche nach
 Paul Fuchs 201.
 Energiekühler 128.
 Ente, Natronkalkapparat nach
 Dennstedt 329.
 Enteiweißung nach Otto 687.
 — nach Schryver 687.
 — nach Devoto 691.
 — nach Salkowski 691.
 — nach Hofmeister 691.
 — nach Schmidt-Mühlheim
 691.
 — nach Seegen 692.
 — nach Bernard 692.
 — nach Röhmnn 692.
 — nach Schenck 693.
 — nach Abeles 694.
 — nach Morawitz u. Dietschy
 694.
 — nach Baglioni 695.
 — nach Michaelis und Rona
 695.
 — von eiweißhaltigen Flüs-
 sigkeiten 687 ff.
 Entladungen, elektrische 523.
 Erdalkalien, qualitativer
 Nachweis 390.
 — quantitative Bestimmung
 405.
 Erhitzen unter Druck 80.
 Erlenmeyerkolben 186.
 — nach W. v. Bolton 114.
 Erythrosin, Indikator 464.
 Essigester 72, 177, 187.
 Essigsäure 196.
 Excelsiorkühler von Henri
 Vigreux 128.
 Excelsiormühlen 14.
 ExperimentiERGasmesser 282.
 Explosionsofen nach C. Ul-
 mann 85.
 Exsikkator 164.
 — heizbar 168.
 Extinktionskoeffizient 629.
 Extrahieren 175.
 Extraktion, selbstätige 178.

F.

Fadenthermometer 211.
 Färbebecher aus Hartglas 4.
 Färbung von Flüssigkeiten,
 welche in dünner Schicht
 ungefärbt erscheinen 610.
 Faltenfilter 95.
 Feinreguliertventil nach R. le
 Rossignol 218.

Ferriacetat (Eiweißfällung)
 689.
 Fettbestimmung 16.
 Filter, gehärtete 95, 103.
 — schwarze 95.
 Filterkerze 106.
 Filterkonus 97.
 Filterplatten 103.
 Filtrat 95.
 Filtrieren 94.
 Filtrierröhren 97.
 Filtrierspirale 95.
 Filtrierstutzen 33.
 Finkenerscher Apparat 222.
 Finkenertürme 57, 379.
 Flache Meßgefäße 26.
 Flammenprobe bei Aschen-
 analyse 391.
 Fleisch, Stickstoffbestimmung
 349.
 Fletscherbrenner 51, 156.
 Fließpapier 94.
 Flintsteine 16.
 Flüssige Luft 41, 81, 231,
 244.
 Flüssigkeiten, kalorimetrische
 Verbrennung von 681 ff.
 Flüssigkeitsbäder 77.
 Flüssigkeitsthermometer 88.
 Fluorescein 177, 190.
 Fluorwasserstoff, Nachweis
 401.
 — quantitative Bestimmung
 427.
 Flußsäure 5.
 Flußsäuretropfflaschen 22.
 Formaldehyd 524.
 Formalin bei Filtrationen
 552.
 Formeln, physikalisch-chemi-
 sche 517.
 Fraktionieraufsätze 125.
 Fraktionierkolben 122.
 Fraktionierte Extraktion 177.
 — Wasserdampfdestillation
 157.
 Fraktioniertes Sieben 17.
 Fraunhofersche Linien des
 Sonnenspektrums, Wellen-
 längen 619, 620.
 Frentzelsche Korrektur 683.
 Füllapparat, Sauerstoff- 664.
 Funkenentladung 523.
 Funkeninduktor 151.
 Funkentöter 487.
 Furfural 195.

G.

Galaktose, d-, Drehungsver-
 mögen 590.

Gasanalyse 108.
 Gasbehälter nach Mario Betty 277.
 Gasbrenner für eine und drei Flammen nach F. Stolle 50.
 Gase, Arbeiten mit 215.
 Gasentbindungsflasche 221.
 Gasentwicklung 220, 221.
 — durch Einwirkung von Flüssigkeiten auf Flüssigkeiten 227.
 — durch Erhitzen flüssiger oder fester Körper 229.
 — spezielle chemische Methodik der 230.
 Gasentwicklungsapparat nach Debray 222.
 — nach I. Ivakim 224.
 Gasketten 552.
 Gaskocher 51.
 Gasometer 276—278, 281.
 — nach Pepy 276.
 Gasthermometer 88, 91.
 Gasuhren 282.
 Gasvolum, Berechnung 435.
 — — mit Berücksichtigung der Feuchtigkeit 436.
 Gaswaschaufsatz 199.
 Gebläse 137.
 Gebläseofen nach Fletscher 69.
 Gefrierkonstante 500.
 Gefrierpunktsbestimmungen 498.
 Gelatine 185.
 Gelatinelösung 12, 154.
 Gerbsäure (Eiweißfällung) 690.
 Gerbsäurelösung nach Almén (Eiweißfällung) 690.
 Gesamtmineralstoffgehalt (Bestimmung) 382.
 Gesetz der paaren Atomzahl 435.
 — von Beer über die Lichtabsorption in farbigen Lösungen 624, 642.
 — von Boyle-Gay-Lussac 435.
 — von Boyle-Mariotte 435, 452.
 — von Dalton 453.
 — von Gay-Lussac über die Wärmeausdehnung der Gase 435.
 — von W. Henry 452.
 Gewichtsbestimmung 17.
 Gewichtssätze 19.
 Gibbsche Phasenregel 217.
 Giftheber 115.
 Gips 12, 154, 169, 248, 253, 262, 269.
 Glas, Angreifbarkeit 458, 463.

Glaskügelchen zur Verbrennung flüssiger Körper. Füllen derselben 306, 307.
 — — Herstellung derselben 306.
 Glaspulver 97.
 Glastinte 21.
 Glastrichter 94.
 Glaswolle 97.
 Gleichungen, chemische 430.
 Glimmentladung 523.
 Glockengaosmeter 277.
 Glühflasche, quantitative Aufarbeitung 404.
 Glykogen, ultramikroskopische Untersuchung von Lösungen 5, 288.
 Glykolaldehyd 524.
 Glycerin 77, 145, 155, 188, 203, 208, 234, 252, 269.
 Gold 7.
 Goldlösung, kolloidale 286.
 Goldschwefel 11.
 Goldsol 510.
 Goochtiegel 97, 103, 183, 408.
 Gradwertkorrektur des Thermometers 674.
 Grammvolum der gasigen Stoffe 438.
 — der flüssigen Stoffe 439.
 Graphit 10, 154.
 Graphitgrus 79.
 Graphitstaub 56.
 Gravimetrische Bestimmung des Calciums 413.
 Grubengas 215, 217, 274.
 Gummikappe für Mörser 14.
 Gummilösung 12, 154.
 Gummischläuche mit Hanfeinlage 11.
 Gummiwaren 10.
 Gußeisen 88, 158.
 Gußeisenspäne 79.
 Guttapercha 12, 154.
 — -Flaschen 12.

H.

Haare, kalorimetrische Verbrennung der 681.
 Hämatokrit 516.
 Hämatolyse 515.
 Hämatoxylin, Indikator 465.
 Härometer von E. v. Fleischl 652.
 Hahn Fett 153.
 Hakentrichter 96.
 Halbrotation 586.
 Halbschattenpolarimeter 592 ff.
 — nach Cornu 597.

Halbschattenpolarimeter nach Jellett 597.
 — nach Landolt 596, 601 f.
 — nach Laurent 597.
 — nach Lippich 591, 596, 599 ff.
 — nach Mitscherlich 591, 595, 598 f.
 Hammeltalg 153.
 Handmühlen 14.
 Handwagen 17.
 Harn, kalorimetrische Verbrennung des 682 ff.
 — Konservierung 351, 602.
 — Korrektur des Energieverlustes beim Eintrocknen des 683.
 — maßanalytische Bestimmung der Chloride 478, 480.
 — — der Phosphorsäure 480.
 — Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 340.
 Harnsäure 3.
 Hartglas 4.
 Hartglasbecher 33.
 Hartporzellanmahlwerk 15.
 Heber 114.
 Heberbarometer 147.
 Heißluftmotore 30, 86.
 Heißwassertrichter 100.
 Heizen 39.
 Heizflüssigkeiten für Luftbäder etc. 60.
 — für Vakuumtrockenapparat 297.
 Heizkörbchen nach Liebermann 58.
 Heizkränze 51.
 Heizofen nach A. Stähler 58.
 Heizquellen 47.
 — Übersicht über 55.
 Heizschrank für Scheidetrichter 176.
 Helium 41, 88, 90.
 Heliumspektrum, Wellenlängen 619, 620.
 Heptan 192.
 Heratol 275.
 Herstellung einer Asche 377.
 Hexan 193.
 Hippursäure 181.
 Hitzesammler 57.
 Hochvakuumdestillationskolben nach Gaede 174.
 Holzkohle 272.
 Holztöpfe 10.
 Hüfner-Albrechtscher Rhombus in der Spektrophotometrie 633, 636, 637.
 Hydrogenit 233—234.
 Hydrolith 233—234.

Hydrolysengrad, Bestimmung durch Indikatoren 559.
Hydrolysenkonstanten 539, 541.
Hydroxylamin 190.
Hydroxylaminchlorhydrat 265.

I.

Impfen bei Gefrierpunktsbestimmungen 502.
Indigo 170, 174.
Indikatoren 536.
— bei der Kjeldahlmethode 355.
— der Alkali- und Azidimetrie 464.
Indikatorentabellen 540—547.
Indikatorentheorie von Ostwald 561.
Induktorien 225 ff., 486, 487.
Infusorienerde 106.
Inhaltsmesser 218.
Ionenprodukt des Wassers 532, 534.
Iridiumgefäße 9.
Iridiumgehalt des Platins 7.
Iridium-Iridiumruthenium 92.
Iridiumrohr 54.

J.

Jenaer Geräteglas 4, 172.
— Thermometerglas 4, 16, 59, 89.
Jenaglas 117.
Joakimscher Apparat 224, 225.
Jod 9, 171, 231, 251, 252, 259, 260.
— qualitativer Nachweis in organischen Verbindungen 293, 294.
— quantitative Bestimmung 428.
Jodäthyl 203.
Jodbestimmung, elementaranalytische nach Dennstedt 336.
Jodcalcium 260.
Jodeosin, Indikator 464, 549, 551.
Jodkalium 195, 231.
Jodlösung 269.
— zur Maßanalyse, Herstellung 472 ff.
Jodmethyle 22.
Jodometrie 472 ff.

Jodphosphonium 259.
Jodphosphor 259.
Jodwasserstoff 202, 217, 230, 231, 252, 257—259, 279, 280.
— Nachweis 401.
Jodwasserstoffsäure 82, 260.
Joulesche Wärme 54.

K.

Kaliapparat, Füllen desselben 300.
— nach Classen 299.
— nach de Koninck 299.
— nach Geißler-Wetzel 299, 300.
— nach Liebig 299.
— nach Mitscherlich 299.
— nach Türk 299.
— nach Winkler 299.
Kaliapparate 299.
Kaliberkorrektion des Thermometers 674.
Kaliglas 81.
Kalikalkglas 3.
Kalilauge, s. Kaliumhydrat.
Kalisalpeter, s. Kaliumnitrat.
Kalium 189.
— qualitativer Nachweis 391.
Kaliumbichromat, s. Kaliumdichromat.
— maßanalytische Bestimmung 476.
Kaliumbikarbonat 204.
Kaliumchlorat 229, 236, 237, 249.
Kaliumchlorid 197, 280.
Kaliumchromat 245.
Kaliumcyanid 8.
Kaliumdichromat (-bichromat) 5, 236, 245—247, 249, 250.
Kaliumdichromatlösung, schwefelsäure 202.
Kaliumhydrat 145, 190, 192, 193, 204, 231—233, 244, 249, 262, 265, 267, 274, 280.
Kaliumkarbonat 190, 203, 204, 269.
Kaliumkarbonatlösung 77.
Kalium-Natrium 88, 90, 189, 206.
Kaliumnitrat 78, 209, 238, 264.
Kaliumpermanganat 190, 196, 202, 231, 237, 238, 246, 247, 249, 250, 269, 282.
— Herstellung einer Normallösung 467 ff.

Kaliumsulfat 240.
Kalk 190, 191, 195, 201, 204, 273.
— gebrannter 262.
— maßanalytische Bestimmung 471.
Kalkspat 269.
Kalkstein 269.
Kalorimeter 659 ff.
Kalorimetergefäß 661.
Kalorimeterraum 659.
Kalorimeterrührer 661.
Kalorimeterwasser 669.
Kalorimetrische Bombe, s. Bombe.
— Verbrennung 658 ff.
— — adiabatische 669.
— — Ausführung der 666 ff.
— — Baumwollfäden zur 675.
— — Berechnung der 672 ff.
— — Eisendraht zur 664.
— — unverbrannte Kohle bei der 684.
— — Verbrennung von festen Substanzen 679 ff.
— — Verbrennung von Flüssigkeiten 681 ff.
— — von Haaren 681.
— — von Harn 682 ff.
— — von Kot 681.
— — von Milch 684.
— — von Nahrungsmitteln 680.
— — von salzreichen Substanzen 680.
Kampfer, Drehungsvermögen 590.
Kaolin 155.
— (Enteiweißung) 695.
Kapillarpipette, graduierte 23.
Kapselpumpe nach Gaede 140, 144.
Karlsbader Patentkitt 155.
Katalysatoren bei der Kjeldahlbestimmung 352.
Kautschuk 10, 202.
Kellnersche Celluloseblöckchen 682.
Kieselgur 197, 272, 275.
Kieselsäure 155.
— Nachweis 401.
Kippscher Apparat 222, 225, 226, 228, 229, 234, 236, 237, 238, 269.
Kitte 12.
Kjeldahl, Methode zur N-Bestimmung 340 ff.
Kjeldahlaufsatz 124.
Kjeldahlmethode, Anwendung bei salpetersäurehaltigen Düngemitteln 357.

Kjeldahlmethode, Grenzen ihrer Anwendbarkeit 356.
 Klären von Flüssigkeiten 106.
 Kleinsche Lösung zur Bestimmung des spezifischen Gewichts fester Stoffe 450.
 Knallgasflamme 53.
 Knallquecksilber 16.
 Knochenasche, Darstellung nach Gabriel 389.
 Kochsalz, s. Natriumchlorid.
 Kochscher Dampftopf 102.
 Koffein 174.
 Kohle 232.
 — unverbrannte (bei kalorimetrischer Verbrennung) 684.
 Kohlendioxyd 11, 55, 59, 89, 140, 145, 167, 172, 174, 202, 215, 217, 220, 221, 230, 232, 236, 244, 247, 249, 250, 263, 267—271, 279, 280, 282.
 — festes 43, 269.
 Kohlenoxychlorid 215.
 Kohlenoxyd 55, 202, 217, 230, 264, 267—269, 274, 279.
 Kohlensäure, Nachweis 400.
 — quantitative Bestimmung in Glühaschen 423.
 Kohlensäurespaltung 524.
 Kohlenstoff 8, 271.
 — Bestimmung auf nassem Wege 359.
 — — im Harn 358.
 — qualitative Prüfung in festen organischen Verbindungen 291.
 — qualitativer Nachweis in flüssigen organischen Verbindungen 291.
 — — in gasförmigen organischen Verbindungen 291.
 — quantitativer Nachweis in organischen Verbindungen 295.
 Kohlenwasserstoffe 202.
 Kolbenluftpumpe 137.
 Kolliertücher 97.
 Kolloide (Enteiweißung) 695.
 Kolorimeter von Wolff 645; von Donnan 647; verbessert von Köhler 648, 649; Tauchkolorimeter mit Lummer-Brodhunschem Würfel von Köhler 649 f.; Strahlenfilter 651; Polarisationskolorimeter von Krüß 652 ff.; mit Quarzplatte 654 ff.

Kolorimetrie 642.
 — mit Indikatoren 563.
 Kompensationsmethode 555.
 Kondensatoren 489.
 Kongorot 356.
 Konservieren des Harns 682.
 Konstanten, physikalisch-chemische 517.
 — verschiedener Gase 217.
 Kontaktpotential 554.
 Kontaktstern 325.
 Konzentrationsketten 553.
 Kork 12.
 Korkensterilisierapparat 13.
 Korngröße 13, 106.
 Korrektur für den Energieverlust beim Eintrocknen des Harns 683.
 Korrektionsformel von Regnault-Pfaundler 672.
 Korrektionsglied, Stohmannsches 673.
 Kot, kalorimetrische Verbrennung von 681.
 — Konservierung 350.
 — Stickstoffbestimmung 349.
 — Trocknen des 350.
 Kotanalyse 377.
 Kraftfeld, chemische Wirkung des magnetischen — 533.
 Kreide 269.
 Krummachersche Korrektur 683.
 Kryptol 54, 71.
 Kühlen (und Heizen) 39 ff.
 Kühler 126.
 — für flüssige Luft 129.
 Kühlmittel, Übersicht der — 47.
 Kugelkühler nach Soxhlet 130.
 Kugelmühlen 15.
 Kupfer 87, 202, 213, 235, 246, 272.
 — qualitativer Nachweis 397.
 — quantitative Bestimmung 426.
 Kupferblech 58, 265.
 Kupferchlorür 268.
 Kupferchlorürlösung, ammoniakalische 202.
 — saure 202.
 Kupfergefäße 9.
 Kupferoxyd 202.
 Kupferröhren 86, 91, 231.
 Kupferrohr 100, 157.
 Kupferschicht 56.
 Kupferspäne 244.
 Kupferspirale, Reduktion derselben 309.
 Kupfersulfat 202, 233.

L.

Laboratoriumspresse 112.
 Lachgas 263.
 Lackmoid-Malachitgrün 356.
 Lackmus, Indikator 464.
 Lackmuslösung 355.
 Lanolin, wasserfreies 153.
 Lehm 56.
 Leim 185.
 Leinsamenmehl 154.
 Leitfähigkeitsmessung mit Indikatoren 563—564.
 Leitfähigkeitswasser 492.
 Leuchtbrenner 50.
 Leuchtgas 47, 215.
 — komprimiert 215.
 Leuchtgasgebläse 52.
 Lichtabsorption in farbigen Lösungen, Abhängigkeit von der Menge des absorbierenden Stoffes 624, 642.
 Lichtquellen für optische Untersuchungen 567.
 Liebig'sche Kühler 127.
 Lignoïn 197, 206.
 — als Extraktionsmittel 177.
 — als Lösungsmittel 187.
 Lippich'sches Strahlenfilter für Polarisationsapparate 592.
 Litergewicht der gasförmigen Stoffe 438.
 Lithium 202.
 — qualitativer Nachweis 391.
 Löslichkeit, ihre Angabe 451; von Gasen in Flüssigkeiten 452 f.; Bestimmung 453 ff.; von festen Stoffen in Flüssigkeiten 455; Bestimmung 456.
 Löslichkeitskoeffizient der Gase 453.
 Lösungen, spez. Gewicht 445; Herstellung von Lösungen mit bestimmtem Prozentgehalt 445; aus Lösungen von anderer Konzentration 446 f.
 — von Gasen in Flüssigkeiten 452 ff.
 Lösungsdruck 13.
 Lösungsmittel 187.
 Logarithmentafeln 430.
 Luft, komprimierte 215.
 Luftbad für Vakuumsublimationen 173.
 — nach Lothar Meyer 59.
 Luftbäder 58.
 Luftkühler 60, 127.
 Luteol 356.

M.

Magnesia 10.
 Magnesit 269.
 Magnesium 202.
 — qualitativer Nachweis 390.
 — quantitative Bestimmung 407.
 Magnesiumchlorid 252.
 Magnesiumoxyd 238.
 Magnesiumpyrophosphat 8.
 Magnesiumsulfat 203.
 — (Eiweißfällung) 689.
 Maleinsäure 158.
 Maltose, Drehungsvermögen 590.
 Mangan, qualitativer Nachweis 399.
 — quantitative Bestimmung 409.
 Mangandioxydhydrat 248.
 Manganin 54.
 Manganoxidoxydul 237.
 Mangansuperoxyd 202.
 Mannesmannröhren 88, 215.
 Mariottesche Flasche 74, 110, 225.
 Marmor 269.
 Marquardtsche Masse 69.
 Marshsche Probe (Arsen) 393.
 Marshscher Apparat 231, 252.
 Mastix (Enteiweißung) 697.
 Materialien chemischer Geräte 3.
 Mazerieren 181.
 Mehrdrehung, optische 586.
 Messuren, konische 23.
 Mercurichlorid (Eiweißfällung) 688.
 Mercurinitrat (Eiweißfällung) 688.
 Messing 87, 213.
 Meßbrücken 487.
 Meßgefäße, flache 26.
 — Prüfung 459 ff.; Reinigung 463.
 Meßkolben 22.
 Meßpipetten, s. Pipetten.
 Meßzylinder 22, 278, 281.
 — konische 23.
 Metallbäder 78.
 Metallkühler 60.
 Metallretorten 158.
 Metall-Thermoregulator 68.
 Metallvakuummeter 169.
 Methan 215, 217, 274.
 — komprimiert 215.
 Methyläthylketon 180.
 Methylal 271.
 Methylalkohol 194.
 — als Heizflüssigkeit 60.

Methylalkohol als Lösungsmittel 187, 262.
 Methylbromid 215, 217.
 Methylchlorid 215, 217.
 Methyldiphenylamin 188.
 Methylenjodid zur Bestimmung des spez. Gewichts fester Stoffe 449.
 Methylorange 356.
 — Indikator 464.
 Methylrot, Indikator 465.
 Mikrobrenner 49, 59.
 Mikropipette, hygienische, nach W. Weichardt 24.
 — nach G. Gabritschewsky 23.
 Mikrowage 21.
 Milch, kalorimetrische Verbrennung der 684.
 — Stickstoffbestimmung 349.
 — ultramikroskopische Untersuchung der 287.
 Milchfettrefraktometer 574: für Serumuntersuchung 583.
 Milchgerinnung, Ultramikroskopie der 288.
 Milchglasskala 88.
 Milchsäure 185.
 Milchzucker, Drehungsvermögen 590.
 Minderdruckdestillation 132.
 Mineralmühle 14.
 Minutenuhr 670.
 Mischdraht 310.
 Mischen 26, 27.
 Mischnahrung, Herstellung 375.
 Mischrohrchen 313.
 Mörser 14.
 Mohrsche Wage 442 f.
 — Apparate 222, 225, 229.
 Moissanscher Ofen 10.
 Molekularformel, ihre Feststellung 433 f.
 Molekulargewicht 430: der gasigen Stoffe 437: ihr Molvolum 438.
 Molekulargewichtsbestimmung durch Indikatoren 566.
 — durch Titration 550.
 Molvolum 438.
 Morphin 170, 174.
 Motore 28.
 Muffelofen 69.
 — elektrischer 71.
 Mühlen 14.
 Multirotation 586.
 Mutarotation 586.
 Muthmannscher Ofen 71.

N.

Nahrungsmittel, kalorimetrische Verbrennung der 680.
 Naphtalin 61, 78, 171, 188, 195.
 — Verbrennungswärme des 678.
 Naßmühle 15.
 Natrium 189, 205, 206, 261, 262.
 — qualitativer Nachweis 391.
 Natriumacetat 197.
 Natriumamalgambereitung 14.
 Natriumbisulfat 269.
 Natriumbisulfitlauge 228, 253.
 Natriumchlorat 249.
 Natriumchlorid 44, 77, 177, 247, 248, 254—273, 280.
 Natriumdichromat (-bichromat) 5.
 Natriumkarbonat 77, 197, 238, 269.
 Natriumnitrat 77, 78, 209, 264.
 Natriumnitrit 245, 265, 266.
 Natriumpresse 205.
 Natriumsulfat 196, 197, 203, 238, 275.
 Natriumsulfid 252.
 Natriumsulfit 257.
 Natriumsuperoxyd 237, 238.
 Natriumthiosulfat 475. Verwendung in der Jodometrie 474.
 Natronglas, doppelt gekühltes 81.
 Natronkalk 166, 192, 202, 243, 262.
 — für die Elementaranalyse nach Dennstedt 329.
 Natronkalkglas 3.
 Natronkalkröhren 301.
 Natronlauge 189, 205, 249, 270, 274.
 — Herstellung einer Normallösung 466.
 Neefischer Hammer 239.
 Nernststift 244.
 Neumanns Methode zur Veraschung 386, 412 ff.
 Neusilber-Eisen 92.
 Neutralsalze, Einfluß auf Indikatoren 540.
 Nickel 170, 233.
 Nickeleisen 92.
 Nickelgefäße 9.
 Nickelin 54, 218, 241.
 Nickelkarbonyl 9.
 Nickelkohlenoxyd 9.
 Nickelstahl 89.
 Nicolsches Prisma 583.

Nicotin, Drehungsvermögen 590.
 Nitroallyl 158.
 Nitrobenzol 101, 158, 164, 169, 187, 191, 195, 203.
 Nitroglycerin 272.
 Nitrometer 278, 281.
 Nitrophenol, o-, 156.
 — p-, 156.
 Nitropropylen 158.
 Nitroprussidnatrium 194.
 Nitrotoluol 191.
 Nitrozellulose 98.
 Normalflüssigkeiten für Widerstandsmessungen 496.
 Normallauge (Bereitung) 534, 535.
 Normallösungen der Maßanalyse, Definition 465, 468.
 — für Titrationsen 534.
 — — Herstellung 536.
 Normalnatronlauge, Herstellung 466.
 Normalsalzsäure, Herstellung 465.
 Normalstufen für Indikatoren-messung des H⁺ Ionen-gehaltes 559.
 — für Reaktionsmessungen 562.
 Normalthermometer 210.
 Nullpunkt von Thermometern 501.
 Nutschfilter 105.

O.

Öfen 68.
 Öl 77.
 Ölbad 86.
 Ölluftpumpen 138, 170.
 Oktan 192.
 Okularspalt nach Vierordt 633.
 Osmotische Druckmessung 513.
 Oxalsäure 267.
 Oxydimetrie mittelst Kalium-permanganat 467 ff.
 Oxydimetrische Bestimmung des Calciums 412.
 Oxylith 238.
 Ozon 11, 215, 230, 239, 241—244, 279.
 Ozonapparate 154.
 Ozonide 11.
 Ozonisator nach T. Jannasch 241, 242.
 Ozonisatoren 527 ff.
 Ozonventilator nach Franz Fischer 244.

P.

Palladiumasbest 233.
 Palladiumchlorür als Indikator bei der Elementaranalyse 330.
 Papierfilter 94.
 Papiermachétöpfe 10.
 Papierpülpe 98.
 Papinscher Topf 88, 262.
 Paraffin 12, 78, 188, 195, 206, 208, 209, 232, 258, 280.
 Paraffinöl 35, 167.
 Paraffinum liquidum 258.
 Parakautschuk 10.
 Pastillenpresse 664.
 Pentachloräthan 188.
 Pentan 88, 91, 193.
 Perchloräthylen 188, 194.
 Petroläther 88, 90, 193, 205.
 — als Extraktionsmittel 177.
 — als Gefriermittel 43.
 — als Lösungsmittel 187.
 Petroleum 77, 84.
 Petroleumlampe 63.
 Petrolhexane 193.
 Petrolpentane 193.
 Pfaundler-Regnaultsche Korrektionsformel 672.
 Phenacetin 14.
 Phenol 101, 188.
 — maßanalytische Bestimmung 476.
 Phenolhydrazin 190, 193, 204, 209.
 Phenolphthalein, Indikator 464.
 Phenylsenfö 203.
 Phillipsbecher 186.
 Phosgen 215—217, 220.
 Phosphatlösungen für Normalstufen 563, 564.
 Phosphoniumjodid 259.
 Phosphor 8, 9, 202, 232, 256—260.
 — qualitativer Nachweis in organischen Verbindungen 293.
 — gelber 202, 259.
 Phosphorbronze 87, 88.
 Phosphorige Säure 259, 260.
 Phosphorpentachlorid 282.
 Phosphorpentasulfid 155.
 Phosphorpentoxyd 108, 166, 201, 205, 236, 256, 257, 260, 266, 269, 275.
 Phosphorsäure 5, 259, 260, 270.
 Nachweis 400.
 — maßanalytische Bestimmung durch Uranlösung 480.

Phosphorsäure, quantitative Bestimmung 419.
 — sirupöse 153.
 Phosphorwasserstoff 202, 259, 274.
 Phosphorwolframsäure (Eiweißfällung) 691.
 Photographie der Spektren 620 ff.
 Piezon 516.
 Pipecolin, α- 158.
 Pipetten 22, 23, 114, 116.
 — doppelwandige 23.
 — Handhabung, Nach-eichung 460.
 — mit automatischer Nullpunkt-einstellung 25.
 Pistill 14.
 Plasmolyse 515.
 Platin 93, 97, 117, 208, 213.
 — Angreifbarkeit des 8.
 Platinchlorid 221, 232.
 Platindraht 241.
 Platineigenschaften 8, 9.
 Platinelektroden 233, 243.
 Platinfolie 54, 69.
 Platingefäße 7.
 Platin-Goochtiegel nach Neubauer 97.
 Platinierungsflüssigkeit 491, 557.
 Platiniridium 91.
 Platinkonus 103.
 Platin-Platinrhodium 92.
 Platinquarz 325.
 Platinschwamm 97, 260.
 Platin-Silber-Legierung 9.
 Platinsol 509.
 Platinthermometer 662.
 Platintiegel 71.
 — Glühen 8.
 Polarisationsapparate 590 ff.
 Polarisationsphotometer 734 ff.
 Polarisationsröhren 607.
 Porzellan 6, 103, 117, 229.
 Porzellanmarken 7.
 Porzellanmörser 14.
 Porzellanschalen nach Knöfler 7.
 Porzellanschiffchen, poröse 331.
 Pottasche 177.
 Präzisionsrheostaten 488.
 Präzisionswagen 18.
 Presse, hydraulische 112.
 — Pastillen- 664.
 Propylalkohol 60.
 Prüfen auf Reinheit 206.
 Pukallfilter 106, 108.
 Pulvern 13.
 — explosiver Substanzen 16.

Puratylen 275.
 Pyknometer 439 ff., 448.
 Pyridin 188, 195, 261.
 Pyrogallussaures Alkali 202.
 Pyrometer nach Le Chatelier 92.
 — optisches, nach H. Warner 93.

Q.

Qualitative Analyse einer Asche 390.
 Quantitative Aschenanalyse 401.
 Quarzglas 5.
 Quarzglas-thermometer 89.
 Quarzglas-Widerstandsthermometer nach W. E. Heräus 92.
 Quarzkolben 212.
 Quecksilber 10, 88, 89, 90, 141, 142, 148, 154, 213, 228, 233, 277, 278.
 — qualitativer Nachweis 397, 398.
 — quantitative Bestimmung 426.
 Quecksilberchlorid 205, 274, 275.
 Quecksilberdestillationsapparat nach Wetzel 142.
 Quecksilberdichtung 35.
 Quecksilbergasometer 277.
 Quecksilberlampe nach Cooper-Hewit 4, 5.
 Quecksilberluftpumpe 141, 170, 174.
 — rotierende, nach W. Gaede 144.
 Quecksilberoxyd 229.
 Quecksilbersicherheitsrohr 262.
 Quecksilbersulfid 11, 183.
 Quecksilberverschlüsse 154, 178, 240.
 Quecksilberwanne 287.
 Quetschhahnbürette 26.

R.

Radiumemanation 3.
 Reaktion einer Flüssigkeit 534.
 Reaktionsgeschwindigkeit 40.
 Reaktionsverschiebung 550.
 Reduzierventil 219.
 Refraktometer von Abbe 570, 571 ff., 577.
 — von Pulfrich 571, 574 ff.
 Refraktometrie 568 ff.

Regel, R. G. T. 40.
 Regnault-Pfaundersche Korrekursionsformel 672.
 Reinigung von Meßgeräten 26.
 Resistenz gegen Reaktionsverschiebung 548.
 Retorte nach ter Meer 229.
 Retorten 124.
 Rheostat nach Engelmann 486.
 Rhodanammon, Verwendung in der Maßanalyse 478 ff.
 Rindertalg 153.
 Rohpetroleum 78.
 Rohrbachsche Lösung zur Bestimmung des spez. Gewichts fester Stoffe 450.
 Rohrzucker 273.
 — Drehungsvermögen 590.
 — Verbrennungswärme des 678.
 Roses Metall 78.
 Rosolsäure 356.
 Rotaxunterbrecher 526.
 Rubinglas 168.
 Rubnersche Korrektur 683.
 Rüböl 77.
 Rückflußkühler nach Göckel 129.
 Rückschlagventile 134.
 Rühren 31.
 Rührer 31.
 Rutherfordsches Prisma 612, 613.

S.

Saccharimeter 603, mit Quarzkeilkompensation von Schmidt & Haensch 603 ff.
 Saccharin 170.
 Salmiak 167, 254, 264.
 Salol 14.
 Salpeter 209.
 Salpetersäure 12, 55, 98, 188, 192, 237, 245—247, 265, 266.
 — Bildungswärme der 675.
 Salpetrige Säure 230, 245, 266.
 — — maßanalytische Bestimmung 471.
 Salpetrigsäureanhydrid 266.
 Salzreiche Substanzen, kalorimetrische Verbrennung der 680.
 Salzsäure 81, 98, 104, 188, 190, 192, 194, 204, 221, 227, 230—232, 237, 247 bis 251, 254—256, 262, 269, 282.

Salzsäure, Herstellung einer Normallösung 465.
 Sand 257.
 Sandbäder 10.
 Säurebindungsvermögen 550.
 Säuregemischveraschung 386, 412 ff.
 Säuren 176.
 Sauerstoff 202, 215, 217 bis 220, 229, 230, 232—245, 249, 257, 264, 274, 279.
 — Nachweis in organischen Verbindungen 291.
 Sauerstoffentwicklungsapparat nach R. Muencke 229.
 Sauerstoff-Füllapparat 664.
 Sauerstoffgebläse 53.
 Sauerstoffzuleitung, doppelte, bei der Elementaranalyse 327.
 Saugfilter 102.
 Saugkolben 102.
 Schamotte 10.
 Scheidetrichter 115.
 Schellbachscher Streifen 535.
 Schießbaumwolle 271.
 Schießöfen 72, 78, 81, 83.
 — kontrollierbarer 83.
 — mit Schüttelwerk 85.
 Schießröhren 81.
 Schlammkreide 115, 154.
 Schlammzylinder nach Knop 115.
 Schleudertrommel 116.
 Schmelze 27.
 Schmelzpunkt 13.
 Schmelzpunktsbestimmung 13, 14, 206, 208, 214.
 Schmiedeeisen 87.
 Schmirgel 115.
 Schnee 44.
 Schnellfilter 95.
 Schüttelapparat 36.
 — nach Karsten 36.
 Schüttelgefäß mit Innenkühlung und Gasableitung nach R. Kempf 38.
 Schütteln 36.
 Schüttelzylinder 278.
 Schulzscher Körper in der Spektrophotometrie 632, 633, 634, 635, 638, 642.
 Schwefel 8, 9, 11, 78, 194, 232.
 — qualitativer Nachweis in organischen Verbindungen 293.
 Schwefelantimon 252.
 Schwefelarsen 251.
 Schwefelbestimmung, elementaranalytische, nach Dennstedt 335.

Schwefelblei 197.
 Schwefelcalcium 252.
 Schwefeldioxyd 81, 166, 188, 196, 202, 215, 217, 228, 230, 243, 253, 254, 256, 258, 261, 267, 269, 279, 288.
 Schwefeleisen 250—252.
 Schwefelkohlenstoff 11, 12, 167, 177, 183, 187, 190, 191, 193, 202.
 Schwefelnatrium 252.
 Schwefelsäure 5, 12, 44, 55, 77, 98, 108, 154—156, 166, 178, 181, 188—190, 192, 194, 201, 203—205, 208, 209, 211, 227—228, 230—233, 236, 237, 241, 243, 246—248, 253—256, 259, 265, 267—270, 274, 275.
 — quantitative Bestimmung 422.
 — Nachweis 400.
 — rauchende 202.
 Schwefelwasserstoff 187, 197, 202, 217, 230, 232, 250 bis 252, 257, 269, 273, 279.
 Schwefelwasserstoffapparat nach Ostwald und Küster 222.
 Schweflige Säure 253, 257, 270.
 Schweinchen, chemisches 331.
 Schwermetalle, Nachweis in Asche 392.
 — qualitativer Nachweis 392.
 Schwermetallsalze (Eiweißfällung) 687.
 Seesand 79.
 Segerkegel 93.
 Segerscher Kegel 93.
 Seidefilter 98.
 Sensibilisatoren für panchromatische, photographische Platten 621.
 Sicherheitsröhre nach Th. Posner 221.
 Sicherheitsröhren 221.
 Sieben 16.
 Siedebliche nach v. Babo 57.
 Siedepunktsbestimmung 206, 214, 504.
 Siegelack 12, 154.
 Siemens Ozonisorator 239.
 Silber, quantitativer Nachweis 398.
 Silbergefäße 9.
 Silbernitrat 478, Verwendung in der Maßanalyse 477.
 Silberperoxyd 158.
 Silicaglas 6.

Silikatglas 3.
 Silizium 195.
 Siliziumtetrafluorid 5, 21.
 Siliziumwasserstoff 274.
 Silizylphosphat 5.
 Simonunterbrecher 525.
 Soda 56, 252.
 Sonnenspektrum, Wellenlängen der Fraunhoferschen Linien 619, 620.
 Spektralanalyse bei Aschenanalyse 391.
 — quantitative 627 ff.
 Spektralphotometrische Analyse 627 ff.
 Spektralpyrometer 93.
 Spektrogramm, seine Anfertigung 626.
 Spektrographen 620 ff.
 Spektrometer 570, 615.
 Spektrophotometer von Glan 635; von Hüfner 635 ff.; von König und Martens 638 ff.; von Martens und Grünbaum 641 ff.
 Spektrophotometrie 631 ff.
 Spektroskop von Bunsen und Kirchhoff 611 f.
 — mit Vergleichsprisma 614, 615 f.; mit Einrichtung zum Photographieren der Spektren 620 f.
 Spektroskope mit gerader Durchsicht 616, 617; mit Vergleichsprisma 616, 618; mit Skalenrohr von Schmidt & Haensch 618.
 Spektroskopie 609.
 — Skala der Spektroskope 615; ihre Reduktion auf Wellenlängen 619 f.
 Sperrflüssigkeiten 276, 278.
 Spezifisches Gewicht der gasigen Stoffe 437; der flüssigen Stoffe, Bestimmung 439; der Lösungen 445; der starren Körper, Bestimmung 448; mittelst der Schwebemethode 449.
 — Volum der gasigen Stoffe 438; der flüssigen Stoffe 439.
 Spirituslampe 50.
 Spritzflasche 22.
 Stabthermometer 88.
 Stärkelösung, Herstellung für jodometrische Bestimmungen 475.
 Standardlösungen für Gasketten 555.
 Stanniol 13.
 Steinöl 12.

Stempel, Natronkalkapparat nach Dennstedt 329.
 Stickoxyd 202, 217, 230, 245, 246, 265, 266, 279.
 Stickoxydul 215, 217, 230, 263—265, 268, 279, 280.
 Stickoxydul-Bomben 220.
 Stickstoff 89, 202, 215, 217, 218, 230, 233, 236, 237, 244, 245, 265, 274, 279, 280.
 — Bestimmung nach Kjeldahl 340 ff.
 — qualitativer Nachweis in Diazoverbindungen 293.
 — — in organischen Verbindungen 291, 292.
 — — in schwefelhaltigen organischen Substanzen 292.
 — Verbrennungswärme des 675.
 Stickstoffbestimmung nach Dumas, Berechnung der Analyse 320, 321, 322.
 — nach Kjeldahl 340 ff.
 — — Entwicklung reiner Kohlensäure 317.
 — — in organischen Substanzen 316—322.
 — nach Will-Varrentrap in organischen Substanzen 323.
 — vereinfachte 338.
 Stickstoffpentoxyd 266.
 Stickstofftetroxyd 266.
 Stickstofftrioxyd 217, 230, 265, 266, 279.
 Stille Entladung 523.
 Stöchiometrische Rechnungen 430 ff.
 Stohmannsches Korrektionsglied 673.
 Strontium, qualitativer Nachweis 391.
 Stutzers Reagens (Eiweißfällung) 689.
 Sublimationsspannung 13.
 Sublimieren 170.
 Sulfoschmelze 10.
 Superoxyde 177.

T.

Tafelwagen 17.
 Talkum 98, 197.
 Tarierbecher 21.
 Tarierwagen 17.
 Tauchelektrode 490.
 Technik der Gasentwicklung 220.

-Teclubrenner 48.
 Telephone 488.
 Temperaturkoeffizient von Lösungen 498.
 Temperaturmessung 88.
 Tension des Äthers 82.
 — des Chloroforms 82.
 — des Wassers 82.
 ter Meersche Retorte 159.
 Terpentinöl 12, 188.
 Tetrachloräthan 188, 194.
 Tetrachlorkohlenstoff 188, 194.
 Thein 174.
 Theobromin 174.
 Thermitverfahren nach Goldschmidt 53.
 Thermoelemente 88, 92.
 Thermometer 88.
 — Gradwertkorrektur des 674.
 — Kalibrierkorrektur des 674.
 — zur kalorimetrischen Verbrennung 662.
 — Platin 662.
 Thermometerkorrektur 210.
 Thermoregulator 65.
 — elektrischer 68.
 Thermostaten 62, 493.
 Thouletsche Lösung zur Bestimmung des spez. Gewichts fester Stoffe 450.
 Thüringer Glas 3, 89.
 Tiegelofen 69.
 — elektrischer 71.
 Tiegeltrockner nach Victor Meyer 60.
 Tierkohle 98, 195, 196, 106.
 Tischlerleim 185.
 Titration 534.
 Töplerpumpe 141.
 Toluidin 4.
 Toluol 88, 90, 158, 164, 191, 192, 194, 258, 282.
 — als Extraktionsmittel 177.
 — als Heizflüssigkeit 59—61, 84.
 — als Lösungsmittel 187.
 Ton 56, 197.
 Tonerde 197.
 Totalrefraktometer von Abbe 571 ff., 577.
 Transmission 29.
 Transmutation 3.
 Traubenzucker, Drehungsvermögen 590.
 — polarimetrische Bestimmung 607.
 Trennungsmethoden 94.
 Trichloräthylen 188, 194.
 Trichter, gerippte 95.

Trichter, mit abgesprengtem Rohr 95.
 Trichterreagiergläser 96.
 Trichterzentrifuge nach Th. W. Richards 117.
 Trockenapparate 298.
 Trockene Bäder 79.
 — Destillation 158.
 Trockenmittel für Exsikkatoren 167.
 Trockenmühle 15.
 Trockenschränke 58, 166.
 Trockensubstanzbestimmung (Aschenanalyse) 374.
 Trockenturm 201.
 — nach Fresenius 232, 262.
 Trocknen von Substanzen 296, 297.
 Tropfflaschen 21, 22.
 Tropftrichter 116.
 — nach E. Pollak 228.
 — nach Thiele 228.
 Tyrosin 208.

U.

Überführung von Kolloiden 512.
 Uhr, Minuten- 670.
 Ultrafiltration 98, 108, 510.
 Ultramikroskope 283—286.
 — Anwendung 286—289.
 Ultraviolettes Licht 4.
 Umkristallisieren 185.
 Universalstativ für vereinfachte Elementaranalyse 328.
 Unterbrecher 525 ff.
 Uranacetat (Eiweißfällung) 689.
 Uranpecherz 21.
 Uviolglas 4.

V.

Vakuum des Kathodenlichts 132.
 Vakuumdestillation 123, 131.
 Vakuum-Exsikkator 164.
 Vakuumschläuche 11.
 Vakuumtrockenapparat 297.
 Vakuumtrockenschrank 169.
 Vaseline 11.
 Ventile 218.
 — für Stahlflaschen 216.
 Veraschung 378, 379.

Veraschungsschalen 378.
 Verbindungsstück für Gummischläuche 11.
 Verbrennung, s. kalorimetrische Verbrennung.
 Verbrennungsgestell nach Dennstedt 326.
 Verbrennungsofen nach Anschütz 301.
 — nach Erlenmeyer 301.
 — nach Fuchs 301.
 — nach Glaser 301.
 — nach Heraeus, elektrischer 301, 802, 303.
 — nach Kekulé 301.
 — nach Volhard 301.
 Verbrennungsschiffchen 296.
 — mit Abteilungen 297, 310.
 Verbrennungswärme der Benzoesäure 678.
 — der Cellulose 683.
 — des Eisens 675.
 — des Naphtalins 678.
 — des Rohrzuckers 678.
 — des Stickstoffs 675.
 Vierordtsche Doppelspaltmethode in der Spektrophotometrie 632 ff.
 — Okularspalt 633, 637.
 Volhardsche Öfen 84.
 Vollpipetten, s. Pipetten.
 Voltasche Kette 232.
 Volumbestimmung 21.
 Volumgewicht 437.
 Vorlagen 131.

W.

Wachs, weißes 153.
 Wägeröhrchen 296.
 Wagen (Tafelwagen, Tarierwagen, analytische Wagen) 17 ff.
 Warmwasserapparate 45.
 Warmwassertrichter 100.
 Wasser, Gewicht eines Kubikzentimeters bei steigender Temperatur 441.
 — Jodgehalt 532.
 — maßanalytische Bestimmung der organischen Beimengungen 471.
 Wasserbäder 72.
 Wasserbad für konstante Temperaturen 75.
 Wasserbadkanone 81, 83.
 Wasserdampfdestillation 155.
 Wasserglas 155, 185.

- Wasserstoff 8, 53, 88, 171, 196, 201, 202, 215, 217, 218, 220, 221, 230, 231, 234—236, 251, 257, 260, 262, 271, 274, 279, 280.
 --- elektrolytisch 233.
 --- für Gasketten 555.
 — für Gaskettenmessung 558.
 — qualitativer Nachweis in organischen Verbindungen 291.
 — quantitativer Nachweis in organischen Verbindungen 295.
 Wasserstoffspektrum, Wellenlängen 619, 620.
 Wasserstoffsuperoxyd 176, 236, 237.
 Wasserstrahlgebläse 137.
 Wasserstrahlpumpe 102, 171.
 — nach Geißler 134.
 — nach Wetzell 134.
 Wasserturbine 30, 119.
- Wasserwert der kalorimetrischen Bombe 659, 675.
 — Bestimmung des 677.
 Wehneltunterbrecher 241, 526.
 Weinholdscher Zylinder 41, 261.
 Weltersche Röhren 221.
 — Sicherheitsröhre 228, 229.
 Wenigerdrehung, optische 586.
 Wheatstonesche Brücke 485.
 Widerstände, elektrische 488.
 Widerstandsgefäße 490.
 Widerstandsmessungen 88, 496.
 Woodsches Metall 78, 213.
 Woulfsche Flasche 199, 221, 252, 276.
- X.**
- Xanthogensaures Kalium 191.
 Xylol 206.
- Xylol als Heizflüssigkeit 59, 61.
 — als Lösungsmittel 187, 192.
- Z.**
- Zellulose 94.
 Zement 272.
 Zentrifugen 112, 116.
 — aus Nickelstahl 121.
 — nach Th. W. Richards und A. Stähler 117.
 Zerkleinern 13.
 Zerkleinerungsmaschine für tierische Stoffe 16.
 Zink 156, 195, 230—233.
 — schwarzes 233.
 Zinkchlorid 197, 205, 210.
 Zinkchloridlösung 77.
 Zinksulfat (Eiweißfällung) 690.
 Zinn 78.
 Zinnober 11, 174.
 Zinnschlange 158.
 Zweiweghahnbürette 25.

LANE MEDICAL LIBRARY

To avoid fine, this book should be returned on
or before the date last stamped below.

SEP 4 1919

FEB 12 '24

MAY 6 '26

JUN -1 1934

JAN 14 1935

SEP 29 1937

